Synthese und NMR- spektroskopische Untersuchungen von 2.8.9-Trioxa-5-aza-1-sila-bicyclo-(3.3.3)-undecanen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Klaus Grafen
aus Duisburg

Düsseldorf 1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0011

Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchungen von 2.8.9-Trioxa-5-aza-1-sila-bicyclo-(3.3.3)- undecanen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Klaus Grafen

aus Duisburg

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. L. Birkofer

Korreferent: Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündlichen Prüfung: 14.6.1983

UNIV. LEIDEN BIBL.

In Jesus Christus liegen verborgen
alle Schätze der Weisheit und der
Erkenntnis. Kol.2,3

Meinen lieben Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A. EINLEITUNG

B. ALLGEMEINER und THEORETISCHER TEIL

1. Synthese von N-substituierten 1-(3-Aminopropyl)-silatranen 4

1.1. Reaktion des 1-(3-Aminopropyl)-silatrans mit Acrylnitril 5

1.2. Reaktion des 1-(3-Aminopropyl)-silatrans mit Aldehyden 8

2. Silatransynthese 14

2.1. Synthese von Monosilatranen durch Hydrosilylierung mit Triethoxysilan 17

2.2. Synthese von Disilatranylverbindungen durch Hydrosilylierung mit Triethoxysilan 22

2.2.1. 1.2-Disilatranylethane 23

2.2.2. 1.6-Disilatranylhexane 29

2.2.3. Dimethyl-bis-(2-silatranyl-ethyl)-silan 32

2.3. 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatran durch Hydrosilylierung mit Trimethylsilan 34

3. C-Substituierte 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatrane 39

3.1. 3-Alkylsilatrane 43

3.2. 3.7-Dialkylsilatrane 55

3.3. 3.7.10-Trialkylsilatrane 67

3.4. 3.3'-Di-, 3.3'-7.7'-Tetra- und 3.3'-7.7'-10.10'-Hexamethylsubstituierte Silatrane 89

3.5. 3.4-Tetramethylen- und 3.4-7.8-Bis-(tetramethylen)-silatrane 95

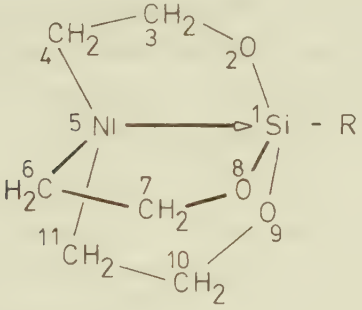
C. EXPERIMENTELLER TEIL 104

D. ZUSAMMENFASSUNG 137

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 143

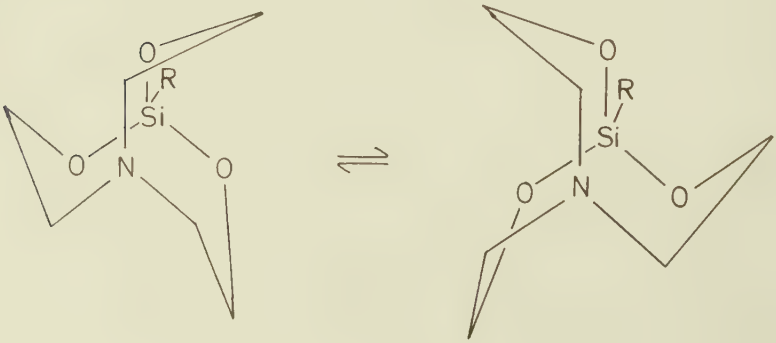
A. EINLEITUNG

Silatrane wurden erstmals 1960 und 1961 unabhängig von A.B. Finestone[1] und von C.L. Frye[2] und Mitarbeitern synthetisiert. Ihr Versuch, durch Kondensation von Triethanolamin mit Trialkoxysilanen polymere Siliciumverbindungen zu erhalten, führte zu gut kristallisierenden Produkten mit scharfem Schmelzpunkt. Quantitative Silicium-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, daß es sich um monomere Verbindungen folgenden Typs handeln mußte:



Spätere Röntgenstrukturanalysen[3] zeigten, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit dem d-π-Orbital des Siliciumatoms in Korrelation tritt und somit eine koordinative Bindung herstellt. Jedoch liegen beträchtliche Abweichungen von einer idealen trigonalen Bipyramide vor.

Seit 1965 wurde diese Verbindungsklasse von M.G. Voronkov[4] und Mitarbeitern intensiver untersucht. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften[5] bestätigen das Vorhandensein der koordinativen Bindung, doch legten mehrere Befunde nahe, daß die Bindungsstärke nur gering ist. So mußte z.B. auch die ursprüngliche Zuordnung der IR-Bande[6] bei 560-590 cm^{-1} revidiert werden: die Valenzschwingung $\nu_{Si \leftarrow N}$ liegt unterhalb[5] von 400 cm^{-1}.
Massenspektroskopische Messungen von R. Müller[7] und Mitarbeitern zeigten, daß aufgrund der hohen $(M-R)^+$-Intensität die Stabilität des Silatrangerüstes sehr groß ist. Die oben erwähnten Röntgenstrukturanalysen[3] und ^{1}H-NMR-Untersuchungen[5] ergaben ferner, daß eine Propeller-Konformation vorliegt, und daß im Falle der unsubstituierten Silatrane eine rasche Inversion stattfindet:

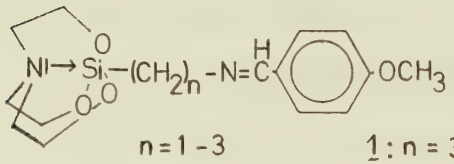


In C-substuierten Silatranen ist aufgrund der Equatoriallage des Substituenten die Propeller-Konformation fixiert.[5]
Außerdem weisen die Silatrane, wie Voronkov[8] und Mitarbeiter zeigten, auffallende Eigenschaften in dem Bereich physiologischer Wirksamkeit auf. Die Möglichkeiten von extrem starker Giftigkeit bis zur Verwendbarkeit als Wundheilmittel, zur Krebsbekämpfung, sogar als Mittel gegen Haarausfall zeigen das große Spektrum der Wirksamkeit im tierischen wie auch menschlichen Körper. Die in dieser Arbeit hergestellten Stoffe werden deswegen insbesondere auf ihre Wirksamkeit gegenüber Tumorzellen hin überprüft[9]. Ebenso stellen die Si-C verknüpften bifunktionellen Silatrane eine interessante Erweiterung auf dem Gebiet dieser Stoffklasse dar. Neben diesen Verbindungen mit potentieller physiologischer Aktivität standen in dieser Arbeit ebenfalls Untersuchungen der Konformation von Silatranen, bei denen durch gezielte C-Substitution sterische Zwänge auf die Propeller-Konformation ausgeübt wurden, im Blickpunkt.

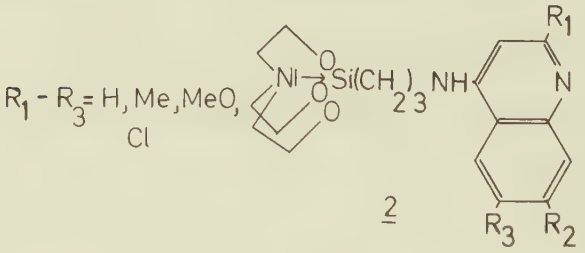
B. ALLGEMEINER und THEORETISCHER TEIL

1. Synthese von N-substituierten 1-(3-Aminopropyl)-silatranen

Untersuchungen von E. Lukevics und Mitarbeitern[10,11] hatten gezeigt, daß u.a. Silatrane folgenden Typs mit einer verstärkten Wirksamkeit gegenüber Tumorzellen verschiedenster Art in Verbindung zu bringen sind:



n = 1 - 3 1: n = 3



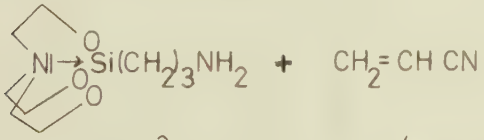
2

Bei dem Silatran 1 (n=3) konnte bei mit Ehrlich-Tumorzellen infizierten Mäusen eine lebensverlängernde Wirkung von 40 - 60% beobachtet werden, während Silatran (2) (R_1=R_3=H, R_2=Cl) die Lebensspanne der mit derselben Tumorart infizierten Mäuse sogar um 50 - 160% verlängerte. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen des Typs (2) ohne

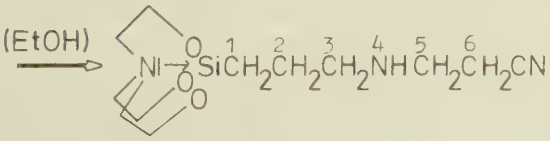
Silatranrest fast völlig unwirksam waren.
Da eine Bereitstellung weiterer Silatrane dieser Art sicher von allgemeinem Interesse ist, wurden im Folgenden sechs neue Silatrane ausgehend von 1-(3-Aminopropyl)silatran synthetisiert.

1.1. Reaktion des 1-(3-Aminopropyl)silatrans mit Acrylnitril

Die Herstellung des 1-(3-Aminopropyl)silatrans(3) gelang im Wesentlichen nach der Methode von C.M.Samour[12] aus 3-(Triethoxysilyl)propylamin und Triethanolamin, jedoch wurde Benzol als Lösungsmittel verwandt, und die Reaktion durch Zugabe von katalytischen Mengen von KOH beschleunigt. Die nachfolgende Umsetzung mit Acrylnitril ließ sich in etnanolischer Lösung bei Raumtemperatur ohne Mitwirkung eines Katalysators durchführen. Das 1-(3-Aminopropyl)silatran reagiert aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom als Nucleophil gegenüber dem vinylogen System des Acrylnitrils und wurde addiert:



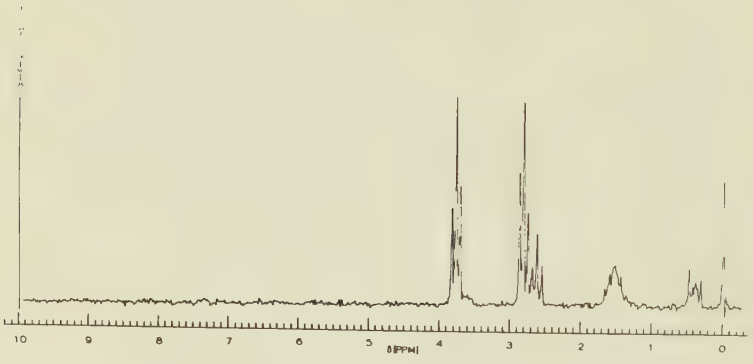
3 4



5

Die Reaktion war nach 2 Tagen beendet, und das 1-[3-(N-Cyanoethyl)-aminopropyl]-silatran(5) wurde in 96 %iger Ausbeute als beigefarbene , plättchenförmige Kristalle mit einem scharfen Schmelzpunkt von 107°C gewonnen. Die Strukturbestätigung erfolgte insbesondere durch die NMR-Spektren.

a



b

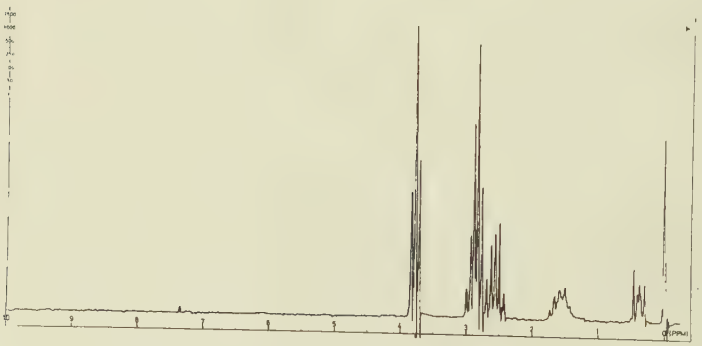


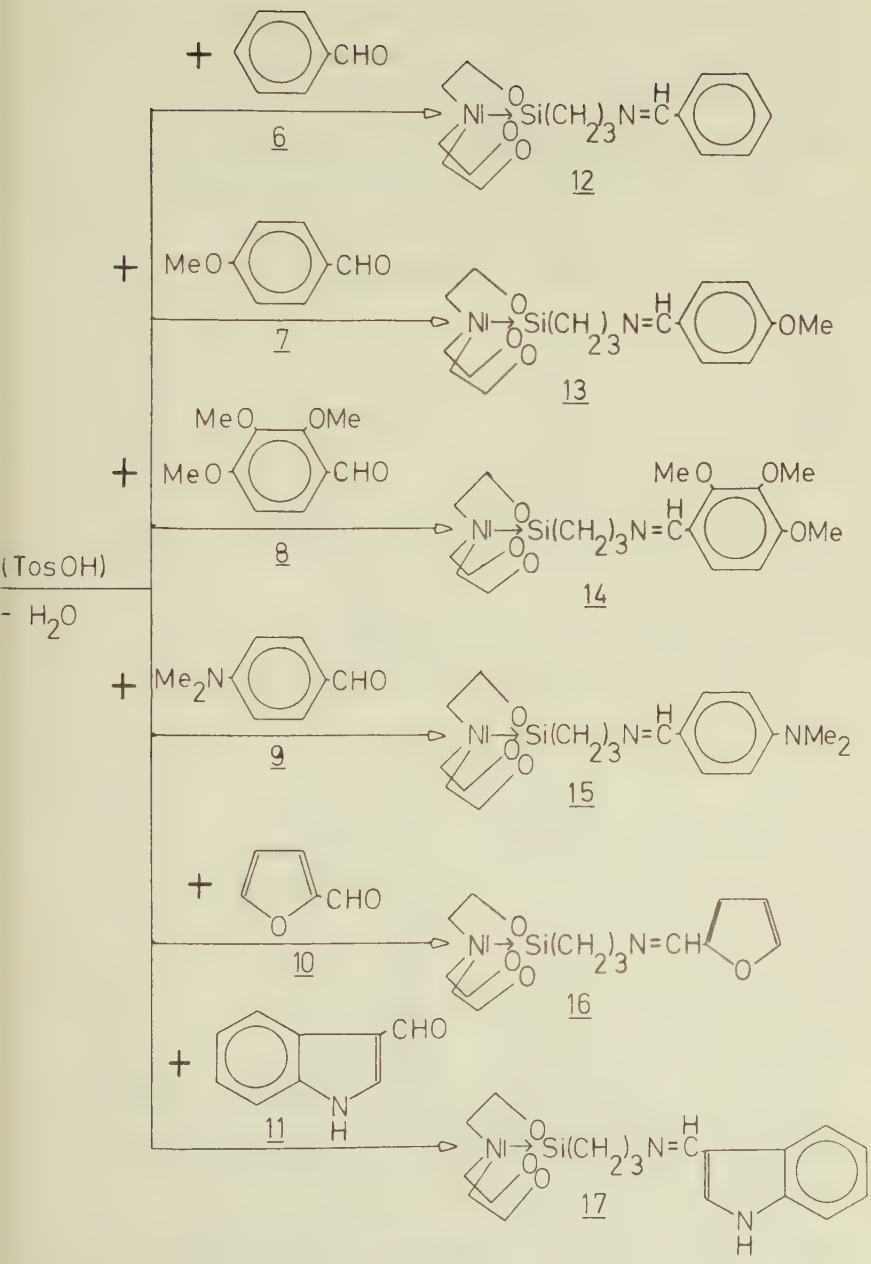
Abb.1 ^{1}H-NMR-Spektren(100 MHz) von a) 3 und b) 5 in $CDCl_3$/TMS

Sowohl beim 1-(3-Aminopropyl)silatran(3) als auch beim 1-[3-(N-Cyanoethyl)-aminopropyl]-silatran(5) werden im ^{1}H-NMR-Spektrum(Abb.1) die charakteristischen Silatranresonanzen[5,6] bei δ 2.8 und δ 3.8 als größte Signale beobachtet. Aufgrund der Propeller-Inversion des Silatrangerüstes erscheinen die Ringmethylenprotonen nach 1.Ordnung als zwei Tripletts mit einer Aufspaltung von etwa 5.9 Hz, wobei das der zu Sauerstoff benachbarten Methylenprotonen bei tieferem Feld liegt. Exakt handelt es sich aber wie beim Morpholin[13] um AA'XX'-Spinsysteme, d.h. die Methylenprotonen sind nicht magnetisch äquivalent. Im Fall von 3 (Abb.1a) können die Resonanzen der Seitenkette ebenso leicht zugeordnet werden. Durch Schütteln mit D_2O und anschließender Integration wird bestätigt, daß sich die Resonanz der mittleren CH_2-Gruppe mit dem Signal der Aminofunktion überlagert. Bemerkenswert ist, daß die CH_2-Si-Resonanz wie bei den folgenden Silatranen sehr stark von einer Triplett-Aufspaltung abweicht, während die CH_2N-Protonen als scharfes Triplett absorbieren. Hierfür sind unterschiedliche Kopplungskonstanten der beiden AA'XX'-Spinteilsysteme verantwortlich, wobei offenbleibt, ob diese auch durch verschiedene Populationen der anti- und gauche-Konformationen der beiden C-C-Bindungen hervorgerufen werden. Das Spektrum des Silatrans 5 (Abb.1b) ist aufgrund der verlängerten Seitenkette komplexer, doch ließen sich auch dort alle Resonanzen zuordnen. In diesem Fall wird das Multiplett der $^2CH_2$-Gruppe von nur einem NH-Proton überlagert, was durch Schütteln mit D_2O bestätigt wurde. Die Zuordnung der nach 1.Ordnung als

Tripletts interpretierten Resonanzen von $^{3}CH_2$, $^{5}CH_2$ und $^{6}CH_2$ bei δ 2.62, δ2.93 bzw. δ2.49 wurde durch Inkrementberechnung unter Verwendung der chemischen Verschiebungen von Propan, Propylamin und n-Butyronitril[14] getroffen. Die berechneten chemischen Verschiebungen von δ 2.61, δ2.99 bzw. δ2.39 stimmen gut mit den beobachteten Werten überein. Eine Bestätigung dieser Zuordnung wurden durch zehnfache Dehnung erhalten, da die Resonanzen bei δ2.49 und δ2.93 in symmetrischer Weise sowohl in der Intensitätsverteilung als auch in der Aufspaltung von der idealen Triplettform abweichen, wie dies für ein AA'BB'-Spinsystem zu erwarten ist.

1.2. Reaktion des 1-(3-Aminopropyl)silatrans(3) mit Aldehyden

Die von Lukevics und Mitarbeiter[4] beschriebene Umsetzung des 1-(3-Aminopropyl)silatrans mit einigen p-substituierten Benzaldehyden wurde auf weitere aromatische Aldehyde ausgedehnt, wobei die Reaktion durch katalytische Mengen von p-Toluolsulfonsäure beschleunigt werden konnte. Es wurden Benzaldehyd, p-Anisaldehyd, 2.3.4.-Trimethoxybenzaldehyd, 4-N.N-Dimethylaminobenzaldehyd, Furfural und Indol-3-aldehyd unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Azomethinsilatranen umgesetzt.


+ CHO
6
12
+ MeO CHO
7
13
+ MeO OMe
MeO CHO
8
14
(TosOH)
- H2O
+ Me2N CHO
9
15
+ CHO
O
10
16
+ CHO
N
H
11
17

Auffallend war die Färbung der Silatrane 16 und 17 , die auf die Konjugation der heteroaromatischen Ringe mit der HC=N-Bindung zurückzuführen ist. Daß dies auch bei den Schiffschen Basen der substituierten Benzaldehyde der Fall ist, zeigt das Silatran 15 , in dem die auxochrome Wirkung der Dimethylamino-gruppe eine starke Gelbfärbung hervorruft.

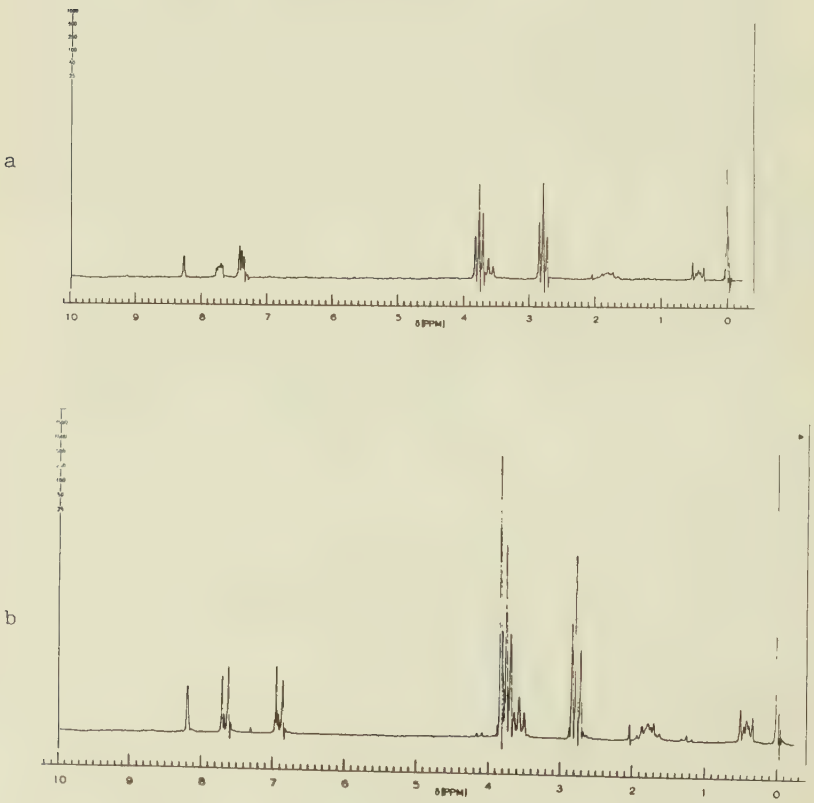


Abb.2: ^{1}H-NMR-Spektren (100 MHz) von a) 12, b) 13

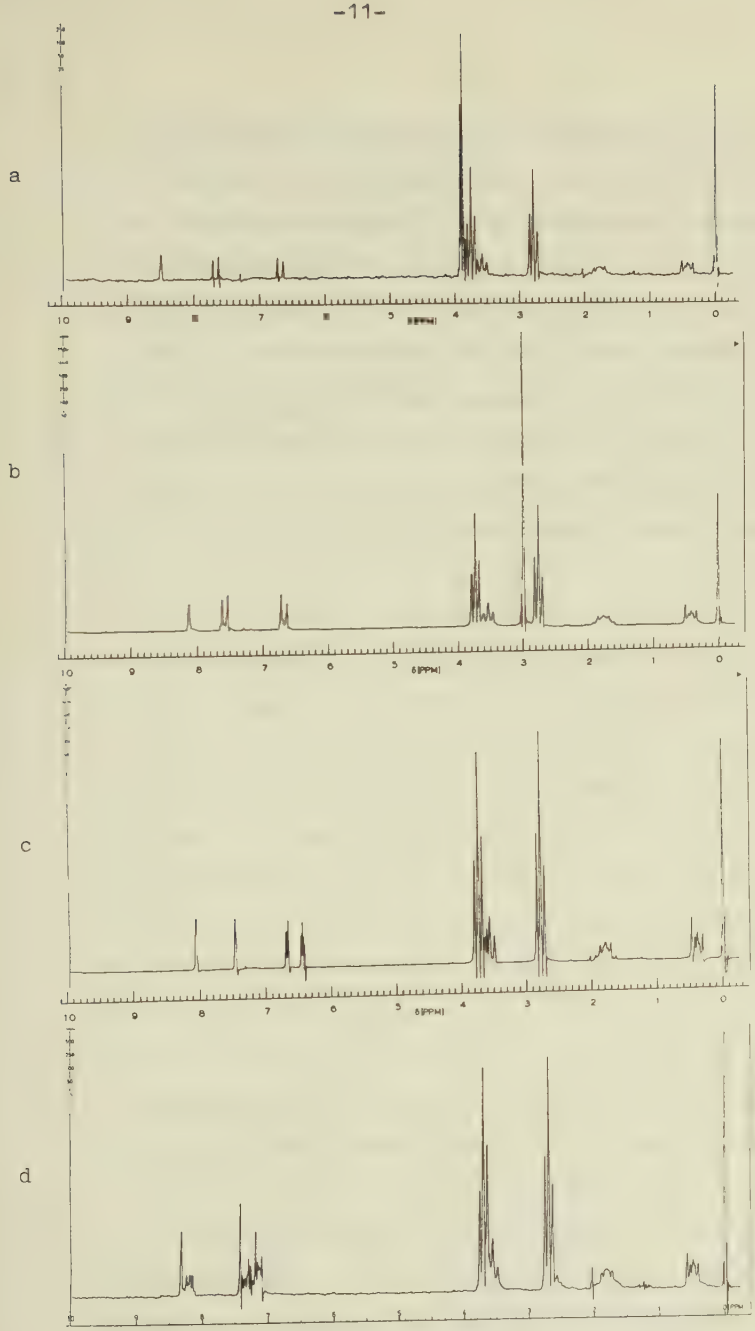


Abb.3: ^{1}H-NMR-Spektren(100 MHz) von a) 14, b) 15, c) 16 und d) 17 in $CDCl_3$/TMS

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Schiffschen Basen sind in Abb.2 und 3 wiedergegeben. Wie der Vergleich der chemischen Verschiebungen im Propylsilatranteil (Tab.1) zeigt, findet durch die Überführung des 1-(3-Aminopropyl)silatrans(3) in die Imine 12 - 17 wie erwartet eine besonders starke Änderung in der Lage der α-CH_2-Resonanz aber auch noch eine deutliche Tieffeldverschiebung der β-Methylenprotonen statt. Dagegen sind die Silatran- und γ-CH_2-Resonanzen im wesentlichen konstant.

	CH_2N	CH_2O	$\overset{\gamma}{SiCH_2}$——	$\overset{\beta}{CH_2}$——	$\overset{\alpha}{CH_2N}$	N=CH-
3	2.82	3.78	0.39	1.53	2.63	-
5	2.82	3.77	0.38	1.55	2.62	-
12	2.78	3.76	0.43	1.81	3.62	8.27
13	2.78	3.75	0.42	1.78	3.57	8.19
14	2.80	3.76	0.43	1.78	3.60	8.52
15	2.76	3.74	0.42	1.76	3.54	8.14
16	2.79	3.75	0.40	1.80	3.58	8.08
17	2.71	3.72	0.48	1.81	3.57	8.34

Tab.1

Größere Schwankungen werden für die Resonanzlagen der Azomethin-Protonen (Tab.1) beobachtet, was aufgrund der unterschiedlichen aromatischen Nachbargruppen nicht erstaunlich ist. Die Verbreiterung dieser Resonanzen wird durch eine long-range-Kopplung (Allyltyp, ^{4}J=1 Hz) mit den ebenfalls verbreiterten α-CH_2-Tripletts (vgl. Abb.1 mit Abb.2u.3) verursacht,

wie durch Dehnung belegt werden konnte.
Die Zuordnung der Resonanzen der benzolischen Protonen der Silatrane 12 - 15 ist aufgrund der bekannten Inkremente[14] für C_6H_5-N=CH-, CH_3O- und $(CH_3)_2N$- möglich. Im Fall des Benzaldimins 12 (Abb.2a) sind die ortho-Protonen analog zu Benzaldehyd nach Tieffeld verschoben. Bei den para-disubstituierten Verbindungen 13 (Abb.2b) und 15 (Abb.3b) ist der Signalabstand der ortho- und meta-Protonen noch größer; es liegen AA'XX'-Spinsysteme vor. Da die Protonen nicht magnetisch äquivalent sind, entsprechen die beobachteten "Dublett"-Aufspaltungen von 9 Hz der Summe der ortho- und para-Kopplung[13]. Hingegen zeigen die aromatischen Protonen des 1.2.3.4-tetrasubstituierten Benzolringes von 14 (Abb.3a) ein einfaches AX-Spektrum mit einer ortho-Kopplung von 8.6 Hz.
Von den Schiffschen Basen 16 und 17 (Abb.3c,d) sind nur im ersten Fall die heteroaromatischen Protonenresonanzen vollständig zuzuordnen. Durch Dehnung der Tieffeldresonanzen von 16 wurden die charakteristischen Furan-Kopplungskonstanten aufgefunden: $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$= 3.4 Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}}$=1.8 Hz und $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}}$= 0.7 Hz. Die daraus resultierende Zuordnung offenbart die erwartete Tieffeldverschiebung des Protons 3-H gegenüber 4-H, wenn auch die chemische Verschiebungsdifferenz von 0.24 ppm sehr klein ist. In der analogen Schiffschen Base N-(2-Furfuryliden)anilin[15] beträgt der Signalabstand dieser Protonen 0.50 ppm.

Im Fall des Imins von Indol-3-aldehyd (Abb.3d) können von den aromatischen Protonen nur 2-H (Singulett bei δ7.44) und 4-N (Multiplett bei δ 8.21) zugeordnet werden. Vergleiche mit Spektren von anderen Indol-Derivaten sind problematisch, da bekannt ist, daß die chemischen Verschiebungen der Indolprotonen stark vom Lösungsmittel und von der Konzentration[16] abhängig sind. Die ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung des Protons 4-H wird jedoch auch beim Indol-3-aldehyd[17] beobachtet. Die Zuordnung dieser Tieffeld-Multipletts geht aus dem Vergleich mit dem Spektrum des 5-Methoxyindol-3-aldehyds[17] hervor.

2. Silatransynthese

Für die Silatrandarstellung[23] sind bisher insbesondere vor allem zwei allgemein anwendbare Wege beschritten worden. Die eine Methode beruht auf der Umesterung [1,2] von Trialkoxysilanen mit Triethanolamin nach der folgenden Reaktionsgleichung:

$$R\text{-}Si(OR')_3 + N(CH_2CH_2OH)_3 \longrightarrow R\text{-}Si(OCH_2CH_2)_3N + 3\ R'OH$$

18

Eine andere von Voronkov und Zelchan[4] aufgezeigte Silatransynthese beruht auf der durch KOH katalysierten Umsetzung von Polysiloxanen mit Triethanolamin:

$$1/x[RSiO_{1,5-y}(OH)_{2y}]_x + (HOCH_2CH_2)_3N \longrightarrow RSi(OCH_2CH_2)_3N + (1,5+y)\,H_2O$$

18

$$1/m(RSiHO)_m + N(CH_2CH_2OH)_3 \longrightarrow RSi(OCH_2CH_2)_3N + H_2O + H_2$$

18

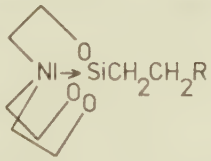
Die bei dieser Methode erforderliche Herstellung der Polysiloxane durch Hydrolyse von Organyltrichlorsilanen bzw. Organyldichlorsilanen ließen den ersten Weg über die Triethoxysilane günstiger erscheinen.

Zur Herstellung der Organyltriethoxysilane wurde die Hydrosilylierung von Olefinen in Erwägung gezogen. Diese bisher im Zusammenhang mit der Silatransynthese noch nicht verwendete Reaktion sollte eine variationsfähige Einführung von organischen Substituenten in 1-Position des Silatrans ermöglichen. Die Verknüpfung der Bausteine Olefin, Triethoxysilan und Triethanolamin würde somit entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung eine bestechend einfache Synthesemöglichkeit von 1-Organylsilatranen eröffnen:

$$HSi(OEt)_3 + CH_2{=}CH{-}R \xrightarrow[\text{lysator}]{\text{Kata-}} (EtO)_3SiCH_2CH_2R$$

19

$$\xrightarrow[-3\ EtOH]{+\ N(CH_2CH_2OH)_3}$$

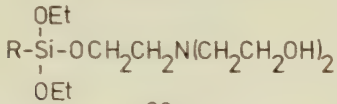


Die Hydrosilylierung von Olefinen[60] stellt eine sehr gut untersuchte Reaktion dar. Ihre Bedeutung liegt insbesondere darin, daß durch Addition von Chlor- oder Alkoxysilanen Ausgangsverbindungen für Silicone hergestellt

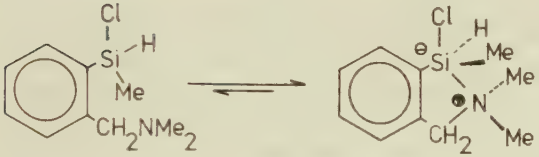
werden können. Wie bei der Hydroborierung wird das Si-Atom des Silans bevorzugt an das weniger substituierte C-Atom des Olefins addiert (anti-Markownikow), bei endständigen Olefinen also an das terminale C-Atom. Im Gegensatz zur Hydroborierung ist jedoch ein Katalysator erforderlich. Während die Hydrosilylierung bei ihrer Entdeckung[63] unter radikalischen Bedingungen durchgeführt wurde, zeigten Speier und Mitarbeiter[19] den Vorteil der Verwendung von Hexachloroplatinsäure als Katalysator auf. In neuerer Zeit erwiesen sich eine Vielzahl[60] von Metallkomplexen geeignet für die Katalyse der Addition sowohl von Chlorsilanen als auch von dem hier interessierenden Triethoxysilan. In dieser Arbeit wurde das erstmals 1967 angewandte[48] und auch im Arbeitskreis von Birkofer[24] an ungesättigten Kohlenhydraten erprobte und als äußerst wirkungsvoll befundene Bis-diethylsulfid-platin-II-dichlorid (BESP) eingesetzt.

Die zweite Reaktionsstufe der geplanten Silatransynthese entspricht der oben erwähnten Umesterung der Triethoxysilane mit Triethanolamin. Die Reaktion[23] wird wie bei der ähnlichen Polysiloxan-Methode vorwiegend unter den Bedingungen der unter KOH-Katalyse destillativen Entfernung des entstehenden Ethanols durchgeführt. Zum Reaktionsmechanismus liegen keine näheren Untersuchungen vor; Zwischenprodukte, wie das primäre Substitutionsprodukt 20, wurden nicht isoliert. Bemerkenswert ist, daß die Zwischenstufe 20 ausschließlich unter intramolekularer Substitution zum Silatran weiterreagiert und nicht wie bei der analogen Reaktion[2] von Orthoameisensäureethylester mit Triethanolamin zu polymeren Produkten führt. Die

Bevorzugung der intra- vor der intermolekularen Substitution ist vermutlich auf die Fähigkeit des Si-Atoms



20

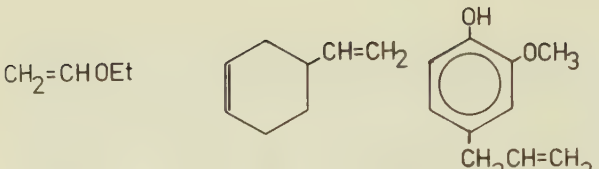


21 22

in 20 zurückzuführen, eine 5-fache Koordination unter Chelatringbildung entweder mit dem N-Atom oder mit den durch den basischen Katalysator erzeugten Alkoholatgruppen einzugehen.[26] Kürzlich wurde eine ähnliche 5-fache Koordination am Si-Atom in Verbindung 22 mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie nachgewiesen[26].

2.1. Synthese von Monosilatranen durch Hydrosilylierung mit Triethoxysilan

Das für den in der Einleitung beschriebenen angestrebten Syntheseweg als Ausgangsverbindung benötigte Triethoxysilan konnte quantitativ aus Ethylnitrit und Silicochloroform analog der Vorschrift von Klejnot[25] gewonnen werden. Die geplante Silatransynthese wurde zunächst an Ethylvinylether(23), 4-Vinylcyclohexen-1(24) und Eugenol(25) untersucht:



23 24 25

Die Hydrosilylierung von 23 und 24 zu den bekannten Triethoxysilanen 26[49,59] und 27[50] wurde unter BESP-Katalyse im Autoklaven bei 120°C durchgeführt. Das NMR-Spektrum von 27 bestätigte, daß wie bei der durch H_2PtCl_6-katalysierten Hydrosilylierung[50] des Vinylcyclohexens 24 nur die Vinylgruppe angegriffen wird. Die Hydrosilylierung von Eugenol(25) mit Triethoxysilan wurde bisher noch nicht beschrieben. Eugenol ist eine in Pflanzen weit verbreitete, farblose Flüssigkeit und wird aus dem Öl von Gewürznelken gewonnen und hat als Riech- und Aromastoff eine gewisse Bedeutung. Bei der Hydrosilylierung ohne Lösungsmittel zeigte sich, daß sich zum großen Teil Polymere bildeten. Um diese Nebenreaktion zu umgehen, wurde in Benzol als Lösungsmittel unter Rückfluß gearbeitet. Aus dem NMR-Spektrum(Abb.4) der aus dieser Reaktion isolierten Substanz ist zu ersehen, daß es sich um das endständige Hydrosilylierungsprodukt handelt, da für ein nicht endständiges eine zum Dublett aufgespaltene Methylresonanz der SiCH-CH_3-Gruppe zu erwarten wäre. Ebenfalls zeigt die Resonanz des phenolischen Protons bei δ 5.58, daß eine O-Silylierung nicht stattgefunden hat. Die Identität dieses neuen 3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propyl-triethoxy-silans(28)

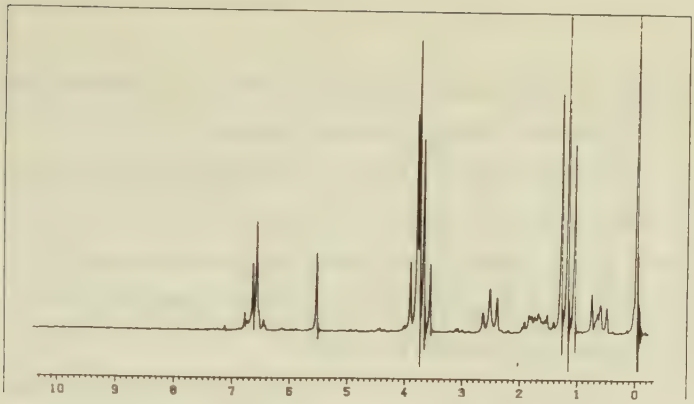
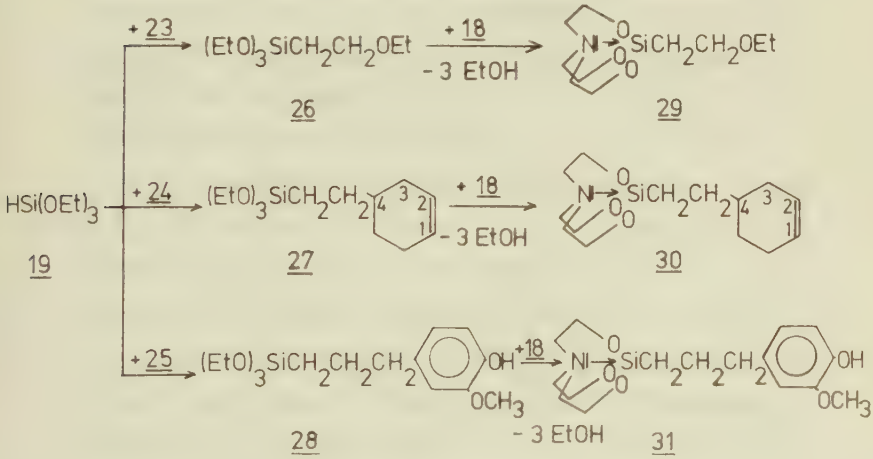


Abb.4 ^{1}H-NMR-Spektrum(60 MHz) von 28

konnte ferner durch Elementaranalyse und ^{13}C-NMR-Spektroskopie belegt werden. Das ^{13}C-NMR-Spektrum wurde durch Off-Resonanz und selektive Entkopplung zugeordnet.



Die Triethoxysilyl-Verbindungen 26, 27 und 28 ließen sich in benzolischer Lösung unter katalytischem Einfluß von KOH und destillativer Entfernung des entstehenden Ethanols in 1-2 stündiger Reaktion zu den kristallinen Verbindungen 29, 30 und 31 umsetzen. Das 1-[2-(1-Cyclohexen-4-yl)-ethyl]-silatran(29) bildete

glänzende, plättchenförmige Kristalle aus, während das 1-[3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)propyl]-silatran(31) einen schwachen noch an Eugenol erinnernden Geruch aufwies. Alle Produkte waren im Ölpumpenvakuum sublimierbar und zeigten eine große Luft- und Hydrolysebeständigkeit, da sie sich selbst nach 2 jährigem Stehen an der Luft kaum verändert hatten.

Die Silatranstruktur dieser Verbindungen konnte durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden bestätigt werden. In den ^{1}H-NMR-Spektren (Abb.5) sind unschwer die zu dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen benachbarten Ringmethylengruppen als Tripletts bei δ2.8 bzw. δ3.8 zu erkennen. Im Fall des 1-[2-(Ethoxy)-ethyl]-silatrans(29) liegen zwei weitere zu Sauerstoff benachbarte CH_2-Gruppen in der Seitenkette vor, deren Resonanzen aufgrund der unterschiedlichen Aufspaltungsmuster zugeordnet werden können: der XX'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems bei δ 3.57 und ein Quartett bei δ 3.46. Ein interessanter Effekt, der in Zusammenhang mit der Elektronenstruktur der Silatrane steht, läßt sich durch Vergleich der Lage der CH_2Si-Resonanzen mit der in den Ausgangsverbindungen aufzeigen. So absorbieren diese Methylenprotonen in den Triethoxysilanen 27 und 28 bei δ0.66 bzw. δ 0.64, während sie in den entsprechenden Silatranen 30 und 31 (Abb.5) mit δ 0.44 bzw. δ 0.49 bei höherem Feld absorbieren. Analoge Hochfeldverschiebungen werden bei den in den Abschnitten 2.2. und 2.3. besprochenen Verbindungen beobachtet. Dieser Verschiebungseffekt wurde von Voronkov und Mitarbeiter[45] auf

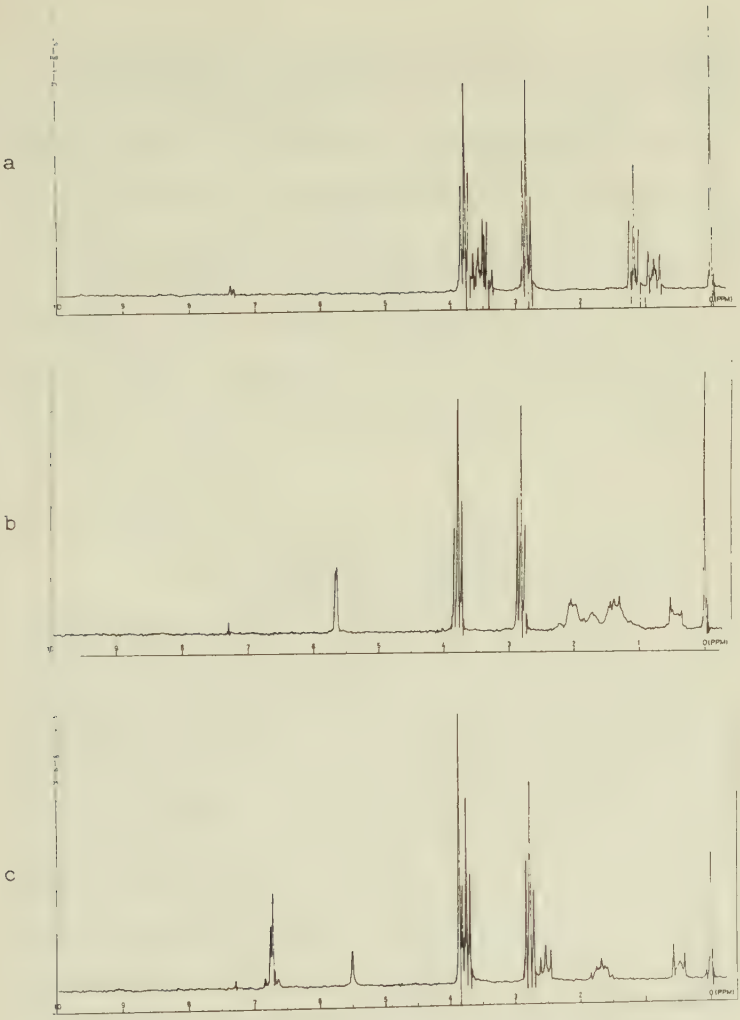


Abb.5 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von a) 29, b) 30 u.c) 31

die N→Si-Koordination in Silatranen zurückgeführt, die die Si-C-Bindung schwächt und somit die Elektronendichte im Si-Substituenten erhöhen sollte. Jedoch wird in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie[27](vergl.Abschn. 2.3.) ein entgegengesetzter Effekt beobachtet: das C_{α}-Atom von Silatranen

absorbiert bei tieferem Feld als das in den entsprechenden Triethoxysilanen. Bei einer Korrelation des Verschiebungseffektes mit Ladungsdichten ist daher Vorsicht geboten, zumal auch konformative Faktoren eine wesentliche Rolle spielen dürften. So könnten z.B. in den Triethoxysilanen die beweglichen Ethoxygruppen im Zeitmittel einen sterischen γ-Effekt auf die C_α-Resonanz hervorrufen, wodurch die unerwartete ^{13}C-Hochfeldverschiebung in diesen Verbindungen verständlicher würde.

2.2. Synthese von Disilatranylverbindungen durch Hydrosilylierung mit Triethoxysilan

Eine im Rahmen dieser Arbeit sehr reizvolle Aufgabe war es, neben den im vorigen Abschnitt beschriebenen Si-C-verknüpften Monosilatranen nach der gleichen Synthesemethode eine weitere Silatraneinheit in die Alkylseitenkette einzubauen. Solche über C-Atome verknüpfte Disilatranylverbindungen wurden im Gegensatz zu über O-Atome verbundenen Disilatranylverbindungen noch nicht beschrieben. Von den letzteren sind zwei Verbindungstypen bekannt. Neben den von Voronkov und Mitarbeiter[61] hergestellten Bis(1-silatranyloxy)-alkanen 32 synthetisierten Frye und Mitarbeiter[32] die Verbindung 33, in der die Sauerstoffbrücke die Silatraneinheiten direkt miteinander verbindet.

$N(CH_2CH_2O)_3SiORSi(OCH_2CH_2)_3N$

32

$N(CH_2\underset{Me}{C}HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(O\underset{Me}{C}HCH_2)_3N$

33

Diese Verbindungen weisen hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte auf und sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Dagegen sind sie in Wasser löslich und werden darin nur sehr langsam hydrolysiert. So lieferte der nach Eindampfen einer wäßrigen Lösung von 33 im Vakuum erhaltene Rückstand ein identisches IR-Spektrum[32].

Hier stand im Blickpunkt, zu diesen sauerstoffverbrückten Verbindungen analoge C-verbrückte Disilatrane herzustellen, um insbesondere ihre physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

2.2.1. 1.2-Disilatranylethane

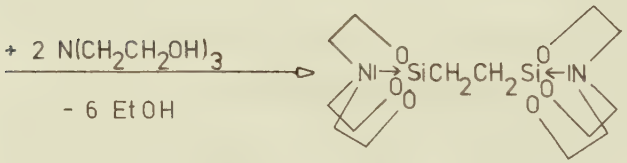
Die in Abschnitt 2.1. beschriebene Synthesemethode sollte die Herstellung von Verbindungen ermöglichen, in denen zwei Silatraneinheiten über zwei oder mehr C-Atome verknüpft sind. Zur Herstellung des Disilatranylethans(36) bot sich somit die durch BESP katalysierte Hydrosilylierung von Triethoxyvinylsilan(34) mit Triethoxysilan und nachfolgende Umsetzung mit Triethanolamin an. Das in der ersten Stufe erhaltene 1.2-Bis(triethoxysilyl)ethan(35) stellten bereits Nieh und Wang[51] in sehr guter Ausbeute durch Ethanolyse des Hydrosilylierungsproduktes von Trichlorvinylsilan mit Trichlorsilan her, doch erwies sich der hier beschrittene Weg vom käuflichen Triethoxyvinylsilan(34) ausgehend als besser durchführbar.

Im zweiten Schritt der Synthese des Disilatranylethans (36) hatte die bisher verwendete Methode, das bei der

Umesterung freiwerdende Ethanol mit Hilfe eines als Schlepper fungierenden Lösungsmittels wie Benzol oder methylsubstituierte Aromaten aus dem Gleichgewicht zu entfernen, keinen Erfolg. Jedoch gelang es, analog zur Herstellung[32] des Oxydisilatrans(33) bei der KOH-katalysierten Hochtemperaturreaktion ohne Lösungsmittel das entstehende Ethanol direkt abzudestillieren.

$$(EtO)_3SiCH=CH_2 + HSi(OEt)_3 \xrightarrow{(BESP)} (EtO)_3SiCH_2CH_2Si(OEt)_3$$

34 19 35



36

Das 1.2-Disilatranylethan(36) fiel als ein weißes mikrokristallines Pulver an. Es war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich oder sehr schwer löslich. Hingegen zeigte sich, daß eine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser bestand. Nach Abfiltration des ungelösten Teils offenbarte sich der wasserlösliche Teil nach Entfernung des Wassers als schön ausgebildete farblose Kriställchen, während der in Wasser ungelöste Stoff ein weißes, amorphes Pulver darstellte. NMR-spektroskopisch zeigte die kristalline Verbindung, in D_2O gelöst, folgendes Bild:

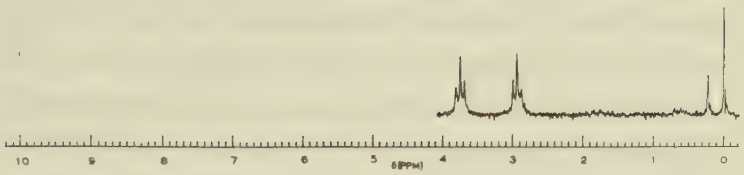


Abb.6 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von 36, Referenz: DSS

Trotz der sehr geringen Konzentration zeigt das Spektrum deutlich die erwarteten Tripletts der äquivalenten Silatraneinheiten, während die Methylenprotonen der die Silatrankäfige verknüpfenden Ethankette als Singulett bei δ0.23 absorbieren. Die letztere Resonanz ist gegenüber der des 1.2-Bis(triethoxysilyl)ethans(35) um 0.44 ppm nach Hochfeld verschoben, was neben dem in Abschnitt 2.1. diskutierten Hochfeldeffekt auch auf einen Lösungsmitteleffekt zurückzuführen ist, wie der Vergleich mit den nachstehend beschriebenen C-substituierten Disilatranylethanen nahelegt. Die Disilatranethan-Struktur von 36 wird ebenfalls durch die Elementaranalyse, die auch dieselben Ergebnisse bei der amorphen Substanz sowie dem wasserunbehandelten Primärprodukt lieferte, bestätigt. Hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte um 400°C sowohl bei der kristallinen wie auch bei der amorphen Substanz waren ein auffallendes Merkmal dieser Disilatranylverbindung. Der IR-Vergleich der beiden Substanzen offenbarte vollkommen identische Bandenlagen und belegte damit ebenfalls ihre Strukturidentität.

Durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Disilatranylethans (36) konnte, wie Abbildung 7 zeigt, die Hydrolyse zu Tri-

ethanolamin und Polysiloxan NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach 3 h bei 80°C trat hochfeldverschoben zum Silatrantriplett bei δ 2.90 ein ähnlich intensives Triplett bei δ 2.79 auf, das den NCH_2-Protonen des entstandenen Triethanolamins zuzuordnen ist. Bei weiterem Erhitzen waren schließlich nur noch die CH_2-Resonanzen des Triethanolamins zu sehen. Voronkov und Zelchan[28] hatten 1969 gezeigt, daß die nicht katalysierte Hydrolyse von einfachen Silatranen stark vom Si-Substituenten abhängt, da die Halbwertszeit bei 20°C für den Grundkörper nur 1.7 h, für das 1-Isopropylsilatran dagegen 177.7 h beträgt.

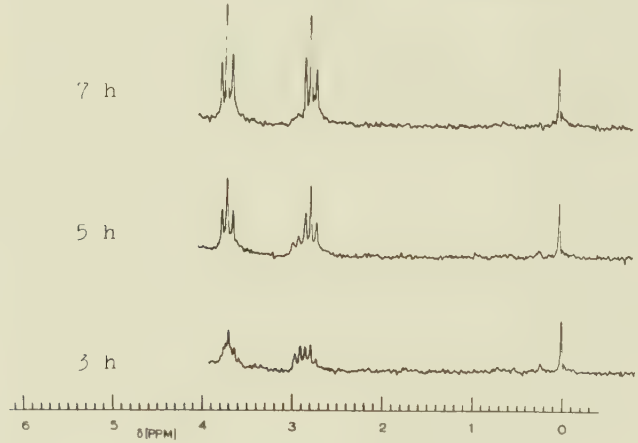
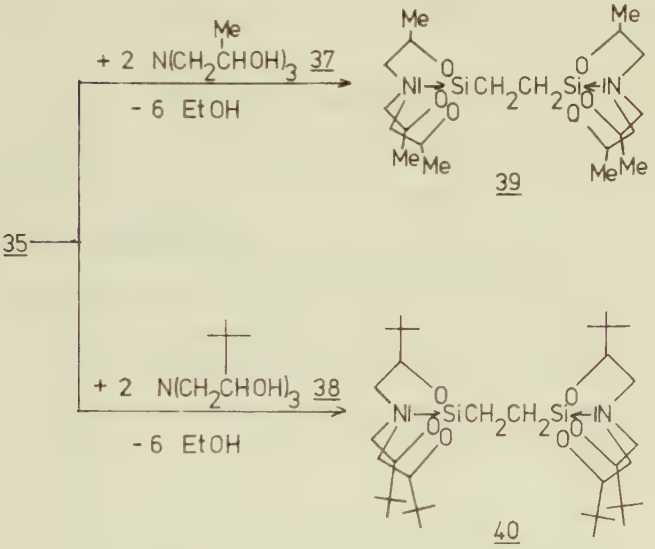


Abb.7 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von 36 in D_2O

Der große Unterschied der physikalischen Eigenschaften des Disilatranylethans 36 zu denen[32] des Oxydisilatrans 33, das bei 215°C/0.01 Torr siedet, sich aus Toluol umkristallisieren läßt (Schmp.185-190°C) und sowohl in CCl_4 als auch in Wasser eine für die Aufnahme von NMR-Spektren ausreichende Löslichkeit besitzt, warf die Frage auf, ob die Einführung von Alkylgruppen in die Silatranyleinhei-

ten von 36 zu ähnlichen Eigenschaften wie von Verbindung 33 führen würde. Zu diesem Zweck wurde das 1.2-Bis-(triethoxysilyl)ethan(35) mit dem käuflichen Triisopropanolamin(37) bzw. dem in Abschnitt 3.1. beschriebenen Tris-(1-t-butyl-ethanol)amin(38) der Hochtemperatur- Umesterung" unterworfen.



Die im Vergleich zu dem unsubstituierten Disilatranylethan (36) stark veränderten physikalischen Eigenschaften der erhaltenen 1.2-Bis(3.7.10-trialkylsilatranyl)-ethane 39 und 40 offenbarte sich schon bei der Reinigung der Rohprodukte. So konnte die Hexamethyl-Verbindung 39 aus Essigester umkristallisiert und sublimiert werden. Die Hexa-t-butyl-Verbindung 40 zeigte eine noch geringere Polarität und wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Sowohl das 1.2-Bis(3.7.10-trimethyl-silatranyl)-ethan(39) als auch das 1.2-Bis(3.7.10-tri-t-butyl-silatranyl)-

ethan(40) sind in Chloroform löslich, so daß eine Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren in $CDCl_3$ möglich war(Abb.8). Die Komplexität der Spektren erklärt sich zum einen aus der Nichtäquivalenz der NCH_2-Protonen und zum anderen

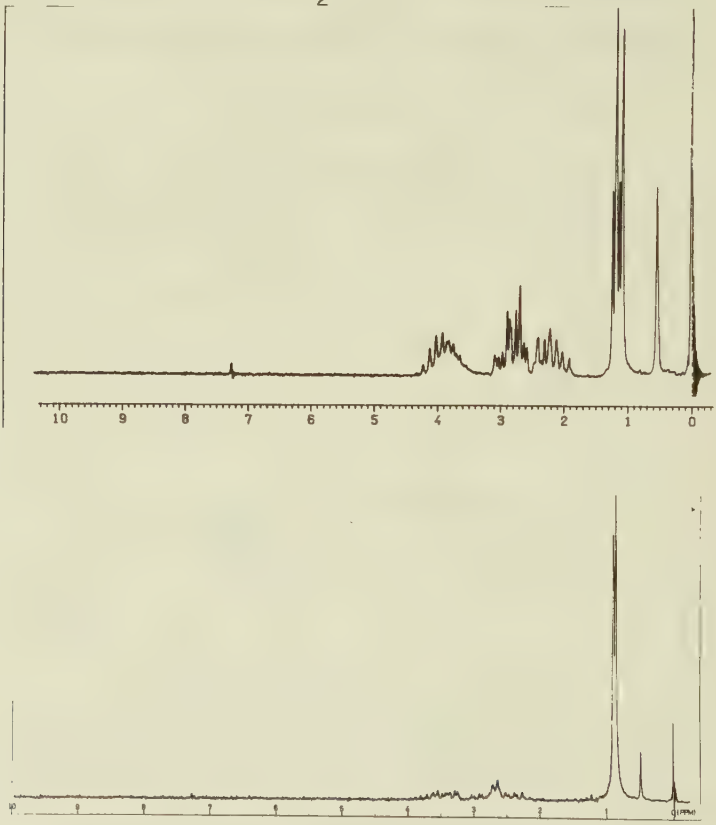


Abb.8 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von a) 39 und b) 40

dadurch, daß aufgrund der mehrfachen Silatranring-Substitution unterschiedliche Konfigurationen vorliegen, was insbesondere am Auftreten von mehr als einem Methyl-Dublett im Spektrum von 39 und mehr als einem t-Butyl-

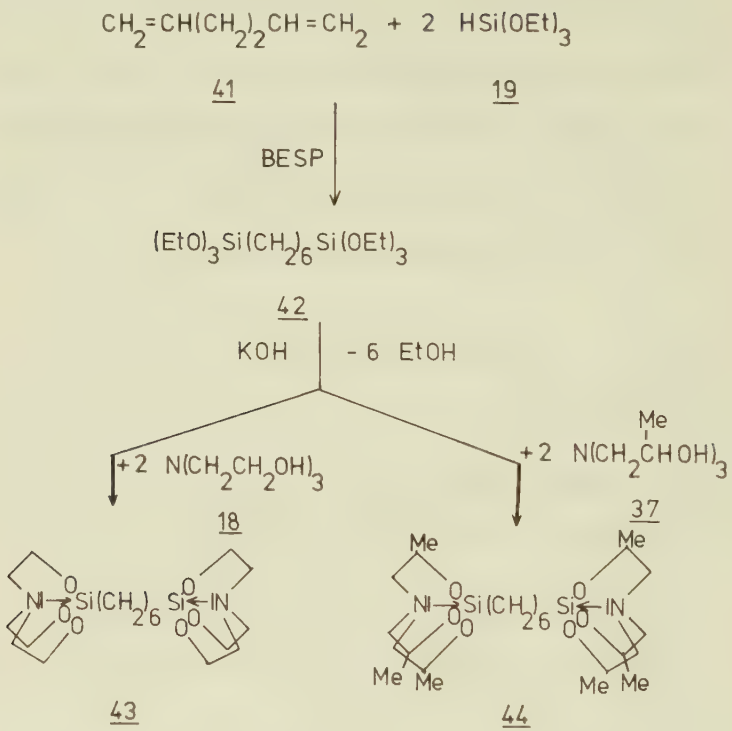
Singulett im Spektrum von 40 zu erkennen ist. Dieses Problem wird in Abschnitt 3.1. anhand von entsprechend substituierten Monosilatranen eingehend behandelt werden. Die Lage der Protonen-Resonanzen der die Silatraneinheiten verknüpfenden Ethanbrücke in 39 und 40 ist mit δ0.54 bzw. δ0.49 wie erwartet(vgl.Abschn.2.1.) hochfeldverschoben zu der Ausgangsverbindung 35 (δ0.67).

2.2.2. 1.6-Disilatranylhexane

Außer durch Substitution in den Silatraneinheiten war eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften auch zu erwarten, wenn die polaren Silatrankäfige durch eine längere C-Kette weiter voneinander separiert werden. Zur Synthese solcher Verbindungen bot sich in Erweiterung der bisher verwendeten Methode die zweifache Hydrosilylierung von 1.6-Hexadien(41) mit Triethoxysilan und nachfolgende Umesterung mit Triethanolamin oder Triisopropanolamin an.

Wie in der Literatur beschrieben, verläuft die durch K_2PtCl_6-[52] und H_2PtCl_6-[53] katalysierte Hydrosilylierung von 1.6-Hexadien(41) mit Triethoxysilan bereits bei Verwendung einer stöchiometrischen Menge bzw. eines Überschusses an Hexadien zu Gemischen der Mono- und Diadditionsprodukte, die durch fraktionierte Destillation aufgetrennt werden können. Da hier nur die Bildung des 1.6-Bis(triethoxysilyl)hexans(42) von Interesse war, wurde zur BESP-katalysierten Hydrosilylierung eine doppeltmolare Menge von Triethoxysilan verwendet und nach fraktionierter Destillation die gewünschte Verbindung 42 in

45%iger Ausbeute erhalten.



Die Hochtemperatur- Umesterung von 42 mit 18 führte zu 1.6-Disilatranylhexan(43), was in Form eines feinen weißen Pulvers anfiel, während die Reaktion von 42 mit 37 das 1.6-Bis(3.7.10-trimethyl-silatranyl)hexan (44) ergab, das kleine, farblose Kriställchen bildete. Im Fall von 43 war die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln begrenzt, so daß es, wie auch die bei der Elementaranalyse gefundenen Abweichungen von den berechneten Werten zeigten, schwierig war, die Verbindung in reinem Zustand zu erhalten. Das NMR-Spektrum einer unvollständigen Lösung von 43 in $CDCl_3$(Abb.9) bestätigte, daß zumindest der gelöste Anteil im Einklang mit der erwarteten

Disilatranylstruktur war. Einen weiteren Hinweis für die angegebene Struktur von 43 lieferte das IR-Spektrum, das die typischen Silatranbanden aufwies.

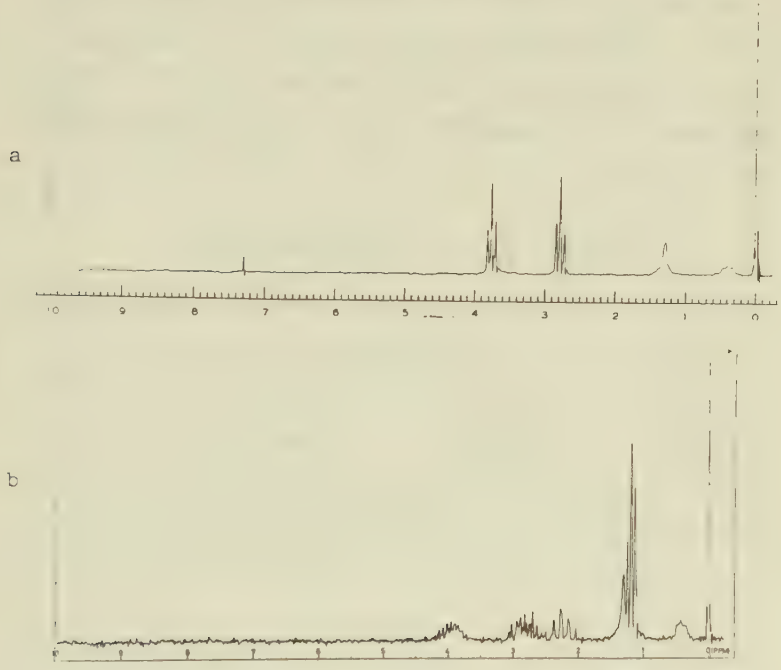


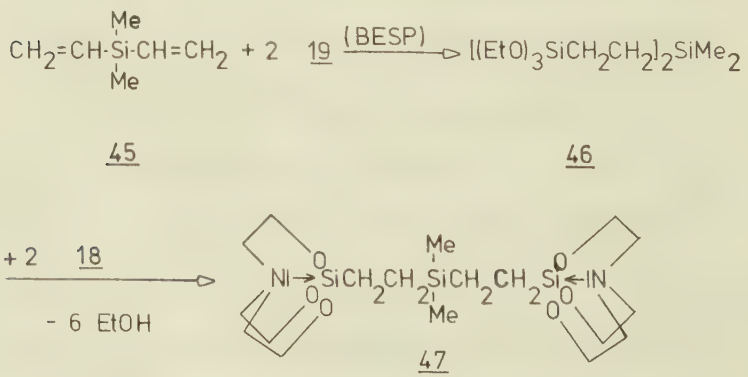
Abb.9 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von a) 43 und b) 44

Die wie erwartet besser lösliche Verbindung 44 ließ sich bereits durch einfaches Umkristallisieren aus Essigester in analysenreinem Zustand erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 44 in $CDCl_3$(Abb.9) weist sowohl die komplexen Silatranresonanzen des bei geringerer Feldstärke aufgenommenen entsprechend substituierten Disilatranylethans 39 (vgl. Abb.8) als auch die zwei Multipletts der Hexanbrücke des unsubstituierten Disilatranylhexans(43) (Abb.9) auf.

Obwohl das 1.6-Disilatranylhexan(43) bisher noch nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte, legt der Vergleich mit 1.2-Disilatranylethan(36) nahe, daß die Vergrößerung des Abstandes der polaren Silatraneinheiten in der Tat, ebenso wie die Einführung von Alkylsubstituenten in die Silatraneinheiten, zu einer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und zu niedrigeren Schmelzpunkten führt.

2.2.3. Dimethyl-bis(2-silatranyl-ethyl)silan

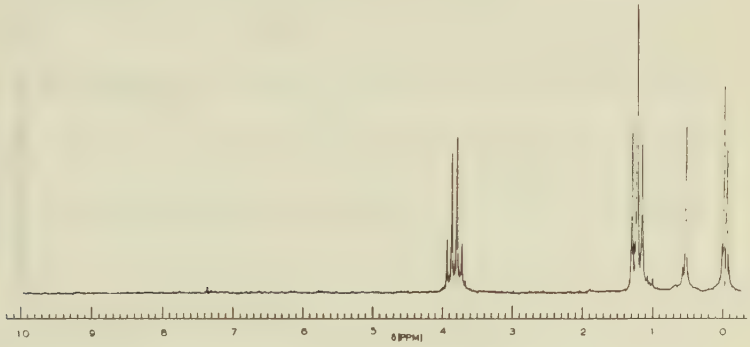
Eine interessante Modifizierung der Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den Silatraneinheiten konnte auf dem folgenden Weg erzielt werden: Hydrosilylierung von Dimethyldivinylsilan(45) zu dem bislang noch unbekannten Dimethyl-bis[2-(triethoxysilyl)ethyl]silan(46) und anschließende Umsetzung mit Triethanolamin zu der über eine Dimethylsilylgruppe verbrückten Disilatranylverbindung 47.



Die Ausgangsverbindung 45 war aus Dichlordimethylsilan und Vinylmagnesiumbromid nach einer Vorschrift von Rosenberg und Mitarbeiter[33] zugänglich. Durch zweitägige

Reaktion von 45 mit Triethoxysilan bei 120°C wurde nach fraktionierter Destillation 30% Diadditionsprodukt 46 erhalten, das mit Hilfe der Elementaranalyse und des ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.10a) hinreichend charakterisiert werden konnte. Die Hochtemperatur- Umesterung von 46 mit Triethanolamin führte nach Umkristallisation aus Essigester und anschließender Sublimation zu 12% mikrokristallinem Dimethyl-bis(2-silatranyl-ethyl)-silan(47).

a



b

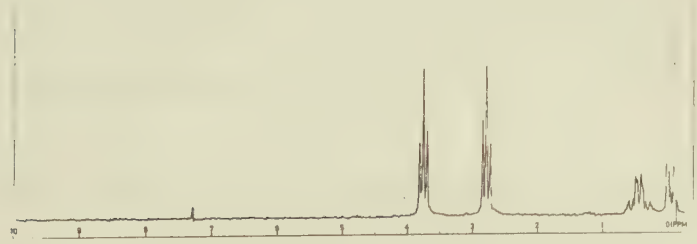


Abb.10 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 46 und b) 47 (100 MHz)

Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektrums der Disilatranylverbindung 47 (Abb.10b) mit dem seiner Vorstufe 46 (Abb.10a) demonstriert eindrucksvoll die bereits in den Abschnitten

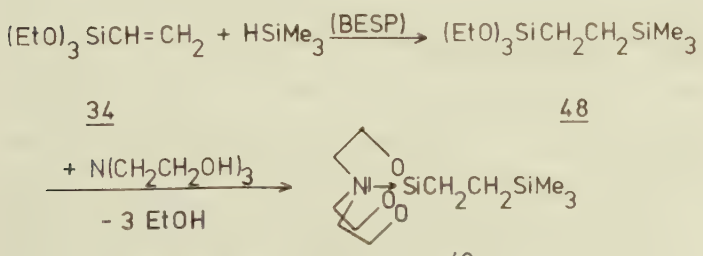
2.1. und 2.2.1. angesprochene Hochfeldverschiebung der der Resonanzen von zur Silatranylgruppe gegenüber denen zur Triethoxysilylgruppe benachbarten CH_2-Protonen. So absorbieren die $SiCH_2CH_2Si$-Protonen in 46 als "Singulett" bei δ0.53, wogegen sie im Spektrum der Disilatranylverbindung 47 ein AA'BB'-Muster zentriert bei δ0.44 zeigen. Bemerkenswert ist ferner, daß das Singulett der $SiMe_2$-Gruppe in 47 ebenfalls bei höherem Feld (δ-0.11) liegt als das entsprechende Signal der Bis-(triethoxysilyl)-Verbindung 46 (δ-0.04).
Von Interesse ist schließlich auch der Vergleich der physikalischen Eigenschaften von 47 mit denen der in den vorigen Abschnitten beschriebenen im Silatranringsystem unsubstituierten Disilatranylverbindungen 36 und 43. Da die zuletzt beschriebene Disilatranylverbindung 47 die beste Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, mit 228-9°C den niedrigsten Schmelzpunkt und trotz des hohen Molekulargewichts eine gute Sublimierbarkeit aufweist, kann gefolgert werden, daß von den drei verschiedenen Brücken die 3.3-Dimethyl-3-sila-pentan-Brücke am effektivsten die Polarität der Silatraneinheiten abschwächt.

2.3. 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatran durch Hydrosilylierung mit Trimethylsilan

Im letzten Abschnitt konnte der Einfluß des $SiMe_2$-Gliedes in der Brücke der Disilatranylverbindung 47 auf die physikalischen Eigenschaften aufgezeigt werden. Der beobachtete Effekt erinnert an die in der Analytik von schwerflüchtigen Verbindungen mit mehreren OH- und NH-Funk-

tionen zur Erhöhung der Löslichkeit und Flüchtigkeit verwendete Trimethylsilylierung dieser Gruppen. Um einen analogen Effekt auch bei Monosilatranylverbindungen zu erzielen, sollte in 1-Position des Silatrankäfigs eine 2-Trimethylsilylethyl-Gruppe eingeführt werden. Im Falle einer effektiven Synthesemethode und günstiger physikalischer Eigenschaften war beabsichtigt, weitere, in der Silatraneinheit substituierte Trimethylsilylethylsilatrane herzustellen. Aus diesem Grunde soll hier der Grundkörper eingehend beschrieben werden.

Zur Synthese des 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatrans (49) kann eine Hydrosilylierung sowohl vor als auch nach dem Aufbau der Silatraneinheit in Betracht gezogen werden. Da Hydrosilylierungen von Vinylsilatran mit 2-Furylhydrosilanen bereits von Lukevits und Erchak[30] erfolgreich realisiert wurden, sollte eine entsprechende Reaktion mit Trimethylsilan zur gewünschten Verbindung 49 führen. Im Hinblick auf die Synthese der im folgenden beschriebenen C-substituierten Silatranen wurde jedoch dem umgekehrten Weg über 2-(Trimethylsilyl)ethyl-triethoxysilan(48) der Vorzug gegeben:



Die Verbindung 48 hatten bereits Andrianov und Mitarbeiter[34] durch $Co_2(CO)_8$-katalysierte Hydrosilylierung von Trimethylvinylsilan mit Triethoxysilan hergestellt. Als Variante dieser Reaktion wurde hier umgekehrt das zur Herstellung des 1.2-Disilatranylethans(36) verwendete Triethoxyvinylsilan(34) mit Trimethylsilan unter BESP-Katalyse hydrosilyliert. Das hierfür benötigte Trimethylsilan konnte leicht durch Reduktion von Trimethylchlorsilan mit Lithiumaluminiumhydrid nach einer Vorschrift von Steward und Pierce[35] gewonnen werden.

Wie das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.11a) des erhaltenen Hydrosilylierungsproduktes 48 zeigt, tritt auch bei der hier gewählten Variante der Literaturreaktion[34] - vertauschte Silylfunktionen in den Reaktionspartnern - eine Addition entgegen der Markownikow-Regel ein. Die von den russischen Autoren für die Verbindung 48 angegebenen ^{1}H-NMR-Daten, δ 0.1(s;9H), 0.7(m;4H), 1.4(t;9H) und 3.9(q;6H), entsprechen aber nur qualitativ den hier ermittelten Werten (Tab.2). Als mögliche Ursache für diese Unterschiede könnte ein Lösungsmitteleffekt in Betracht kommen: die Autoren[34] geben als internen Standard Benzol an, das bekanntlich eine starke diamagnetische Anisotropie besitzt, versäumten aber leider, das verwendete Lösungsmittel zu spezifizieren.

Die basenkatalysierte Umesterung von 48 mit Triethanolamin konnte wie bei der Herstellung der in Abschnitt 2.1. beschriebenen Monosilatranylverbindungen in benzolischer Lösung unter destillativer Entfernung des gebildeten Ethanols durchgeführt werden. Nach Zugabe von

Pentan schieden sich aus der Reaktionslösung bis zu 14 mm große würfelähnliche, farblose Kristalle des erwarteten 1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]silatrans(49) ab. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 95°C, ließ sich im Vakuum sublimieren und war aus zahlreichen organischen Lösungsmitteln gut kristallisierbar. Ferner wies es eine große Beständigkeit auf, da die Kristalloberfläche sich nach zweijährigem Stehen an der Luft kaum verändert hatte.

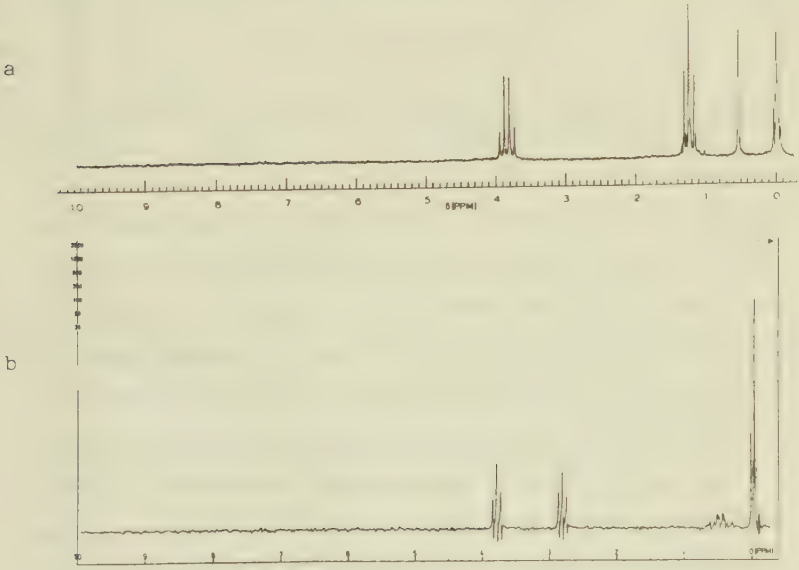


Abb.11 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 48 und b) 49 (100 MHz)

Der Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums von Silatran 49 mit dem seiner Vorstufe 48 (Abb.11) spiegelt die in Abschnitt 2.2.3. besprochenen Phänomene wieder. Zum einen absorbieren die $SiCH_2CH_2Si$-Protonen des Triethoxysilans 48 wie im

Fall der Verbindung 46 als "Singulett", während sie in den entsprechenden Silatranen 49 und 47 als Multipletts erscheinen und zum anderen wird auch hier eine Hochfeldverschiebung der $SiCH_3$-Resonanz beim Übergang von Triethoxysilan zu Silatran beobachtet (vgl.Abb.10 mit Abb. 11). In den entsprechenden ^{13}C-NMR-Spektren (Tab.2) ergibt sich jedoch, wie bereits in Abschnitt 2.1. erwähnt, ein anderes Bild. Die Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen konnte durch Aufnahme von ^{1}H-gekoppelten Spektren und mit Hilfe

Tab.2: ^{1}H- und ^{13}C-chemische Verschiebungen von 48 u.49

	$(CH_3\text{-}CH_2O)_3Si\overset{\alpha}{C}H_2\text{-}\overset{\beta}{C}H_2\text{-}SiMe_3$					$N(CH_2\text{-}CH_2O)_3Si\overset{\alpha}{C}H_2\text{-}\overset{\beta}{C}H_2\text{-}SiMe_3$				
δ_H	1.23	3.84	0.53	0.53	-0.02	2.81	3.79	0.35	0.55	-0.06
δ_C	18.4	58.3	2.7	7.8	-2.2	51.1	57.9	8.2	10.1	-2.0

selektiver ^{1}H-Entkopplungen getroffen werden. Im Gegensatz zu der Hochfeldverschiebung der α-CH_2-Protonenresonanz ist im ^{13}C-NMR-Spektrum des Silatrans 49 das α-C-Signal gegenüber dem der Triethoxysilylverbindung 48 um 5.5 ppm tieffeldverschoben. Harris und Mitarbeiter[27] hatten im Fall des Methylsilatrans eine analoge, durch die Silatranbildung hervorgerufene Tieffeldverschiebung (5.4 ppm) der Methylresonanz beobachtet. Wenn auch diese Effekte im Zusammenhang mit der Pentakoordination des Siliciumatoms im Silatran stehen dürften, ist ihre Größenordnung zu gering, um die veränderten elektronischen Verhältnisse zu beweisen. Ein offenbar geeigneterer Beweis für das Vorliegen der koordinativen Bindung im Silatran scheint die direkte Untersuchung des Siliciumatoms mit

Hilfe der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie zu liefern[27]. So absorbiert z.B. das Silicium in $(EtO)_3SiCH_3$ bei -44.2 ppm, im entsprechenden Methylsilatran dagegen mit -64.8 ppm bei wesentlich höherem Feld, was mit einer erhöhten Koordination im Einklang steht[27].

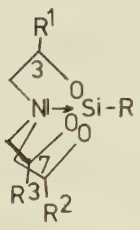
Aufgrund der günstigen physikalischen Eigenschaften des Silatrans 49, die eine leichte Reinigung und Charakterisierung ermöglichten, wurden für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen von C-substituierten Silatranen Verbindungen synthetisiert, die den gleichen 2-Trimethylsilylethyl-Substituenten am Si-Atom tragen.

3. C-Substituierte 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatrane

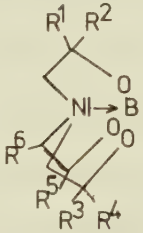
In den Abschnitten 2.2.1. und 2.2.2. wurden bereits einige C-substituierte Disilatranylverbindungen des Typs 50 vorgestellt. Wie dort aufgezeigt werden konnte, erhalten diese Verbindungen durch die Einführung der Methyl- bzw. t-Butyl-Gruppen in den Positionen 3, 7 und 10 günstigere physikalische Eigenschaften. Ihre ^{1}H-NMR-Spektren (Abb.8 und 9 b) sind jedoch sehr komplex, was auf die Nichtäquivalenz der Ringmethylenprotonen und auf das Vorliegen von Isomerengemischen zurückzuführen ist.

Die Erkenntnis, daß bei der Herstellung von C-substituierten Atranen in der Tat Gemische von Stereoisomeren erhalten werden, wurde offenbar erstmals im Fall des 3.7.10-Trimethylboratrans (51, R^1=R^3=R^5=CH_3, R^2=R^4=R^6=H)[70] gewonnen. Jedoch ist die Untersuchung[70,56] der C-substituierten Boratrane 51 aufgrund ihres hygroskopischen Cha-

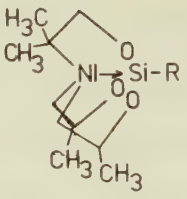
rakters und ihrer Hydrolyseempfindlichkeit erschwert.



50



51



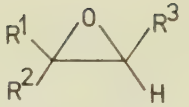
52

Auch im Fall der insbesondere von Voronkov und Mitarbeiter[5,23] in zahlreichen Arbeiten beschriebenen C-substituierten Silatrane 50 ist es bisher noch nicht gelungen, eine vollständige Trennung der Isomere zu erzielen. Mit Hilfe direkter NMR-Untersuchungen[36,29] der Isomerengemische konnten jedoch Informationen über die Zahl der auftretenden Isomere und deren Konfiguration und Konformation erhalten werden. Sowohl die komplexen ^{1}H-NMR-Spektren[36] der methylsubstituierten Silatrane 50 und der entsprechend substituierten Boratrane 51 als auch die ^{19}F-NMR-Spektren[29] der trifluormethylsubstituierten Silatrane 50 wurden zugunsten des generellen Vorliegens der Propeller-Konformation (s.S.2) interpretiert, so daß offenbar ein pseudoaxialer Substituent kein Umklappen des axialsubstituierten Flügels bewirkt.

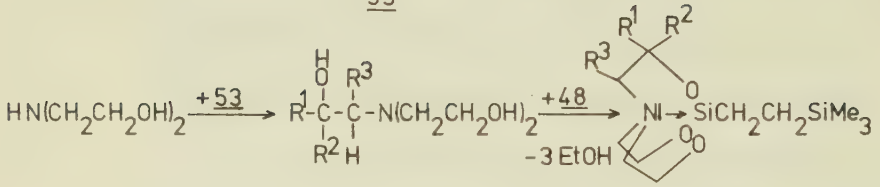
Einen anderen Weg zur Analyse der Isomerengemische von C-substituierten Atranen zeigten die kürzlichen gaschromatographischen Untersuchungen von Shatz, Lukevics und Mitarbeiter[71] auf. So konnte mit gepackten Säulen und insbesondere mit Kapillarsäulen[43] eine Auflösung der Diastereo-

merenpeaks erzielt werden. In den komplizierteren Fällen der Silatrantypen 50 (R_1=R_2=CH_3, R_3=H) und 52 wurde auch eine präparative gaschromatographische Trennung[43] versucht, wobei aber jeweils statt der erwarteten drei Isomere nur zwei unterschiedliche Fraktionen erhalten werden konnten. Aufgrund einer nicht näher beschriebenen ^{1}H-NMR-Analyse wurde nachgewiesen, daß jeweils eine Fraktion aus dem reinen Hauptisomer bestand.
Da diese Methode offensichtlich eine prinzipielle Möglichkeit bietet, diastereomere C-substituierte Silatrane zu trennen, sollten hier weitere präparative gaschromatographische Trennungen versucht werden. Das Hauptziel der Untersuchungen war, den Einfluß gezielter C-Substitutionen auf die Konfiguration und Konformation der Silatrane mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachzuweisen, wobei sich eine Auftrennung der Isomere als hilfreich in der Analyse der Spektren erweisen sollte. So war zum Beispiel geplant, t-Butylgruppen in die Positionen 3, 7 und 10 des Silatrans 49 einzuführen, da bekanntlich diese Substituenten in beweglichen cyclischen Systemen den sterisch ungünstigen Axialstellungen ausweichen. Ferner sollte untersucht werden, ob durch verbrückte vicinale Disubstitution der Silatrankäfig in einer zu der Propellerkonformation unterschiedlichen geometrischen Anordnung fixiert werden könnte.

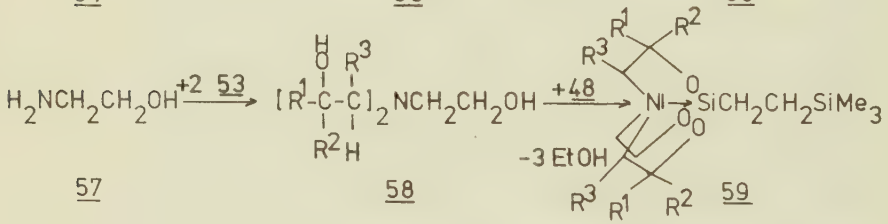
Das Syntheseprinzip für die hier beschriebenen Silatrantypen 56, 59 und 62 ist in den folgenden Reaktionsgleichungen zusammengefaßt:



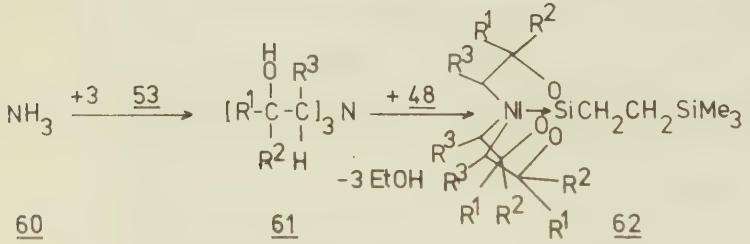
53



54 55 56



57 58 59



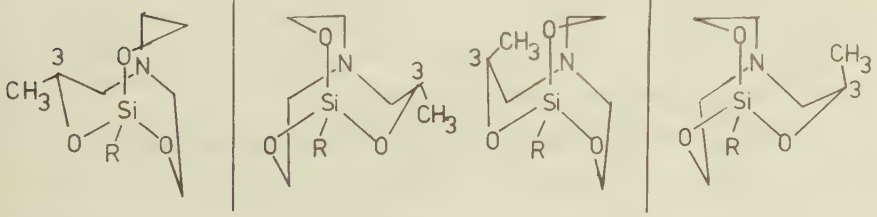
60 61 62

Die im ersten Reaktionsschritt eingesetzten Verbindungen 54 und 57 waren schon von Wurtz[72] und von Knorr[38] durch die analoge Umsetzung von Ammoniak mit Ethylenoxid neben Triethanolamin gewonnen worden. Obwohl bereits eine Vielzahl von C-substituierten Triethanolaminen synthetisiert wurden, wie insbesondere von Schleppnik und Gutsche[56,73] zur Herstellung der C-substituierten Boratrane 51, waren mehrere der hier gewonnenen Vertreter der Triethanolamintypen 55, 58 und 61 noch unbekannt. Da ferner offenbar noch

keine NMR-Untersuchungen von C-substituierten Triethanolaminen durchgeführt wurden, sollte versucht werden, auch bei diesen Verbindungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Einblicke in ihre Isomerenzusammensetzung zu gewinnen. Der zweite Reaktionsschritt der Silatransynthesen, die Umesterung des 2-(Trimethylsilyl)ethyl-triethoxysilans(48), wurde bereits im Fall des unsubstituierten Triethanolamins in Abschnitt 2.3. besprochen.

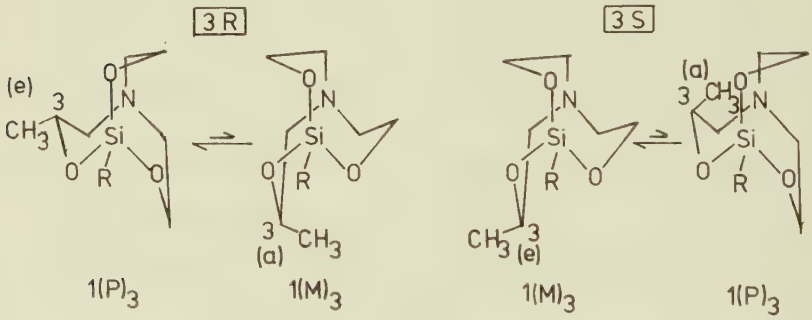
3.1. 3-Alkylsilatrane

Silatrane besitzen wie das 1-Azabicyclo(3.3.3.)undecan ("Mauxin")[74,75] eine chirale Bootsessel-Bootsessel-Bootsessel-Struktur der C_3-Symmetrie. So sind in den beiden Enantiomeren, die man auch als Rechts- und Linkspropeller auffassen kann, die drei R-Si-O-CH_2-Bindungswege nach der Helicitätsregel[76,77] jeweils plus(P)- bzw. minus(M)-anticlinal angeordnet. Durch die Einführung eines Substituenten in Position 3 wird ferner ein asymmetrisches C-Atom geschaffen, so daß prinzipiell die folgenden für den Fall einer Methylsubstitution angegebenen vier Stereoisomere möglich sind:



1(P)$_3$,3R 1(M)$_3$,3S 1(P)$_3$,3S 1(M)$_3$,3R

Da sich jedoch Rechts- und Linkspropellerformen durch rasche Propellerinversion (vgl.S.2) ineinander umwandeln, handelt es sich bei den Diastereomerenpaaren $1(P)_3,3R/1(M)_3,3R$ und $1(M)_3,3S/1(P)_3,3S$ nur um verschiedene Konformationen des 3R- bzw. 3S-konfigurierten Silatrans. Aufgrund der Analyse des $ABXM_3$-Teilsystems der komplexen ^{1}H-NMR-Spektren von 3-methylsubstituierten Atranen leiteten Voronkov und Mitarbeiter[23,78] ab, daß sich die Methylgruppe in der pseudoequatorialen Orientierung (e) befindet:



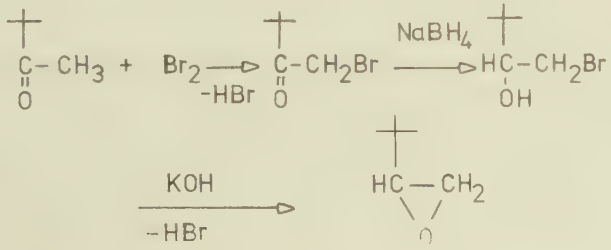
Analoge ^{1}H-NMR-Analysen von mehreren 3-substituierten 1-Phenylsilatranen wurden kürzlich von Liepin'sh, Lukevics und Mitarbeiter[79] durchgeführt; in allen Fällen betrugen die vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen im substituierten Flügel des Silatranpropellers jeweils ca. 4.6 Hz und ca. 10.7 Hz. Ferner wurden auch die ^{13}C-NMR-Spektren dieser Verbindungen untersucht.

Mit diesen Arbeiten schien bereits eine hinreichende spektroskopische Charakterisierung von 3-substituierten Silatranen gegeben zu sein. Daher sollte das Schwergewicht der Untersuchung der hier beschriebenen 3-Alkyl-1-[2-(tri-

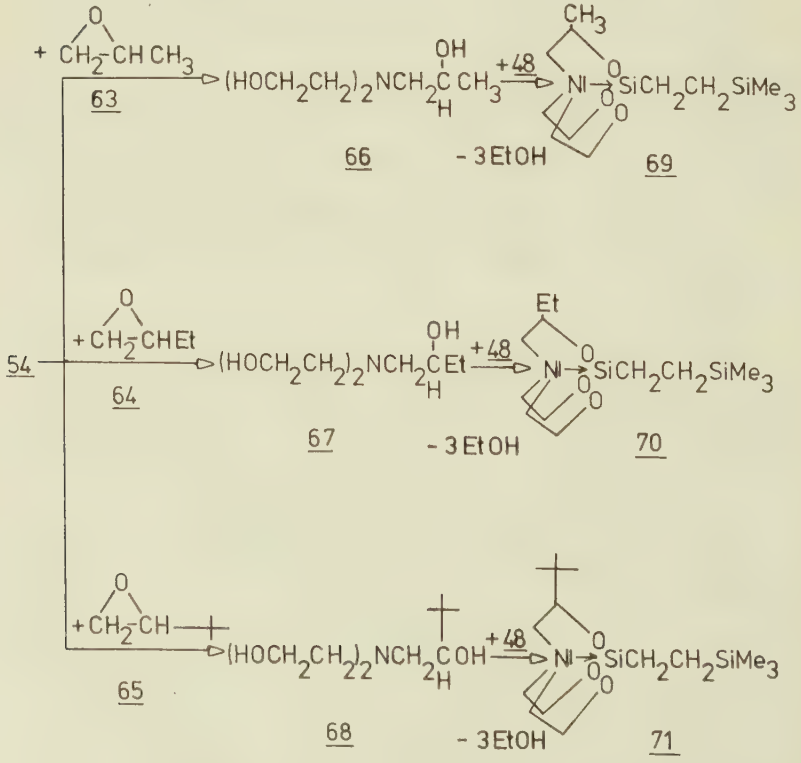
methylsilyl)ethyl]-silatrane auf den Vergleich mit ihren Vorläufern, den C-substituierten Triethanolaminen und mit den in den folgenden Abschnitten behandelten höher substituierten Silatranen gelegt werden.

Zur Herstellung der monosubstituierten Triethanolamine 1-Diethanolamino-2-propanol(66) und 1-Diethanolamino-2-butanol(67) wurden in der Literatur zwei Methoden beschrieben. Während das ältere Verfahren[40,37] auf der Reaktion von 1-Amino-2-propanol bzw. 1-Amino-2-butanol mit Ethylenoxid beruht und zu Gemischen der Trialkanolamine mit dem entsprechenden Dialkanolamin führt, stellten Schleppnik und Gutsche[73] 1960 die Verbindungen 66 und 67 durch Addition von Propenoxid(63) bzw. 1.2-Butenoxid (64) an Diethanolamin(54) in Chloroform als Lösungsmittel dar. Bei der letzteren Methode ist die Reaktion anfänglich exotherm und wird durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß zu Ende geführt; die Ausbeuten wurden jedoch nicht angegeben.

Dieser Reaktionstyp wurde hier zur Herstellung von 66,67 und dem noch unbekannten 1-Diethanolamino-3.3-dimethyl-2-butanol(68) verwendet. Das im letzten Fall benötigte t-Butyloxiran(65) wurde wie in der Literatur[41,42] beschrieben durch Bromierung von Pinacolon und anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid und alkalische Eliminierung gewonnen:



Im Gegensatz zur Methode von Schleppnik und Gutsche[73] wurde die Reaktion der monosubstituierten Oxirane mit Diethanolamin ohne Lösungsmittel unter stufenweiser Steigerung der Temperatur durchgeführt, wobei die aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft des Diethanolamins vorhandenen Wasserspuren[38] in Analogie zur Reaktion von Ethylenoxid mit Diethylamin[39] eine katalytische Wirkung hervorrufen. Die monoalkylsubstituierten Triethanolamine 66, 67 und 68 konnten nach Vakuumdestillation in sehr guten Ausbeuten als viskose Flüssigkeiten erhalten werden.



Zur Umesterung des Triethoxysilans 48 mit den Trialkanolaminen 66 - 68 war im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion des Triethanolamins (Abschn. 2.3.) die bei der Herstellung der Disilatranylverbindungen beschriebene Hochtemperaturvariante erforderlich. Dabei wurden nach Umkristallisation der Rohprodukte und anschließender Sublimation die 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]--3-methyl- und 3-ethyl-silatrane (69 bzw. 70) in kristalliner Form und das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-t-butylsilatran(71) als quaderähnliche, aggregierte Kristalle in guter Ausbeute erhalten. Die Schmelzpunkte dieser Silatrane lagen alle unterhalb dem des 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatrans(49), was aber aufgrund der engen Schmelzpunktsintervalle und der oben angegebenen Analyse nicht auf das Vorliegen von diastereomeren Formen, sondern auf den durch die Einführung eines Alkylsubstituenten entstandenen Symmetrieverlust der Silatrangruppe zurückzuführen ist.

Die erhaltenen 1-Diethanolamino-2-alkanole 66 - 68 und Silatrane 69 - 71 wurden sowohl ^{1}H- als auch ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht.

Überraschenderweise zeigen die Protonenspektren der monosubstituierten Triethanolamine (Abb.12) im Bereich von 2-4 ppm keine Ähnlichkeit mit dem des Triethanolamins[80], dessen Methylenprotonen, wie für drei identische AA'XX'-Spinsysteme zu erwarten, zwei triplettähnliche Resonanzen ergeben. Statt dessen offenbart die Analyse nach 1.Ordnung, daß in allen drei Fällen die Methylenprotonen der zwei β-Hydroxyethyl-Reste als ABXY-Spektraltypen erscheinen.

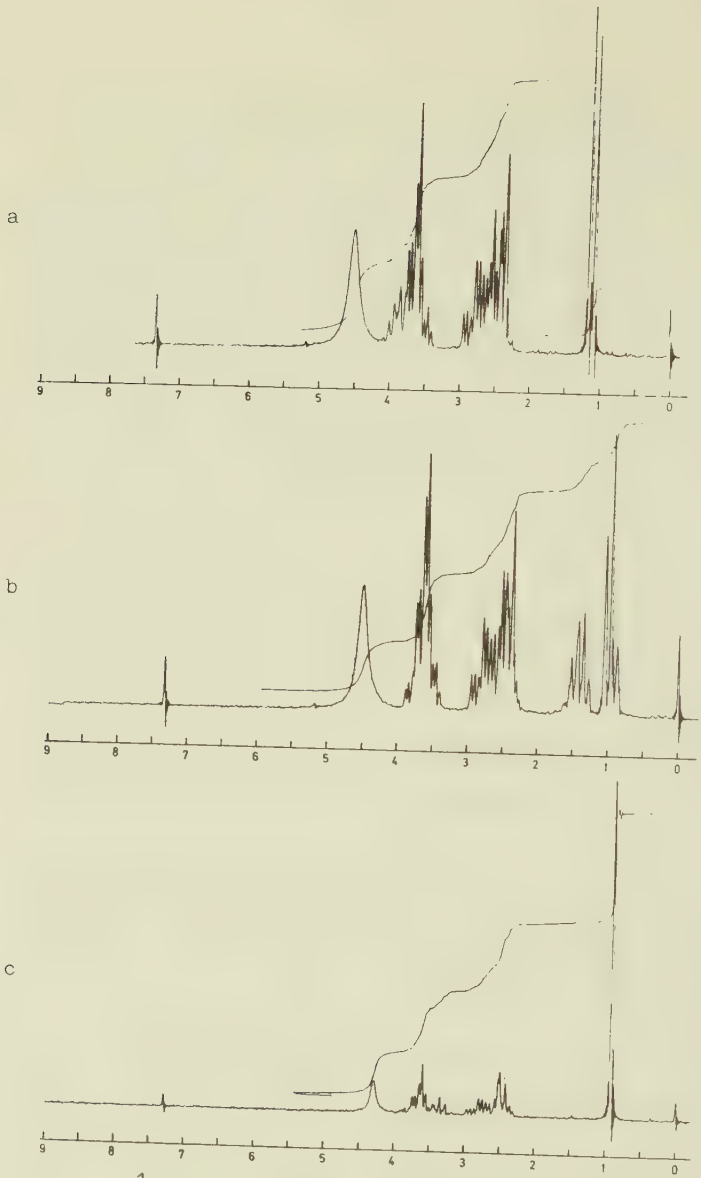


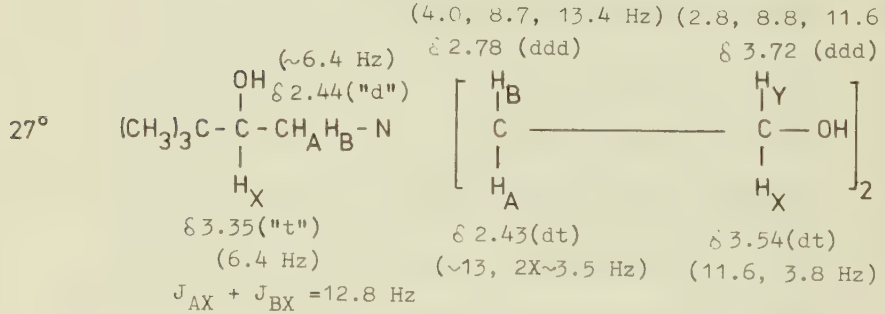
Abb.12 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 66 , b) 67 und c) 68 (80MHz)

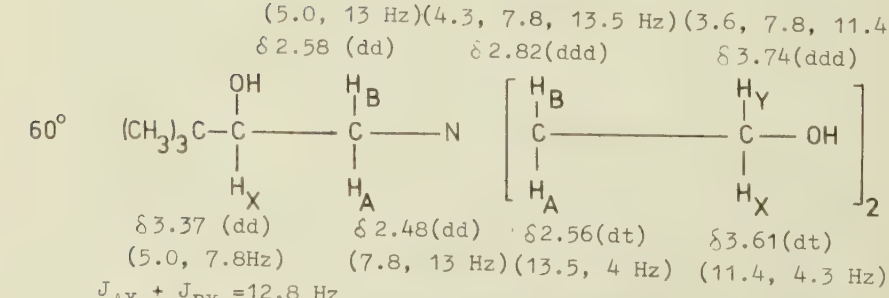
Es handelt sich daher um diastereotope Methylenprotonen, deren Resonanzen Aufspaltungen vom ddd- und dt-Typ zeigen. Die nach 1. Ordnung ermittelten chemischen Verschiebungen

und Kopplungskonstanten dieser Protonen sind fast völlig unabhängig von der Natur der Alkylgruppe im dritten N-Substituenten, obwohl das Asymmetriezentrum in diesem Substituenten für die beobachtete Anisochronie verantwortlich gemacht werden muß. Unterschiedliche Resonanzlagen werden dagegen wie erwartet für das Methinproton und weniger stark ausgeprägt für die Methylenprotonen der R-CH(OH)-CH_2-Gruppe beobachtet. So absorbiert das Methinproton der Methyl-Verbindung 66 als quintettähnliches Multiplett mit δ3.89 bei tieferem Feld als die OCH_2-Protonen, wogegen das entsprechende Proton des t-Butyl-Derivats 68 so stark abgeschirmt ist, daß es mit δ3.35 (triplettähnliche Resonanz) bei höherem Feld als die OCH_2-Protonen erscheint. Im Spektrum von Verbindung 67 ist das Signal dieses Protons von den OCH_2-Resonanzen überlagert. Die Methylenprotonen des R-CH(OH)-CH_2-Restes der Verbindungen 66 - 68 treten als dublettartige Signale bei δ2.38, δ2.41 bzw. δ2.44 auf, wobei die Abweichung von der idealen Dublettform offenbart, daß sie wie erwartet magnetisch nicht äquivalent sind. Analoge ABX-Spektralmuster werden beobachtet, wenn die Verschiebungsdifferenz der A- und B-Protonen sehr gering ist[81]. Der X-Teil zeigt dann eine triplettähnliche Resonanz, wobei der Abstand der äußeren Linien der Summe von $J_{AX} + J_{BX}$ entspricht.

Während die Verschiebungsdifferenz der diastereotopen Protonen der Hydroxyethylreste von 66 - 68 vom Charakter des Alkylsubstituenten unabhängig zu sein scheint, wurde durch 100 MHz-^{1}H-NMR-Untersuchungen der t-Butylverbindung 68 ein starker Effekt auf diese Verschiebungs-

differenzen sowohl durch Temperaturerhöhung als auch durch Übergang von $CDCl_3$ zu (D_5)-Pyridin festgestellt. Wie die folgende Gegenüberstellung der nach 1. Ordnung bestimmten ^{1}H-NMR Parameter zeigt, nimmt in $CDCl_3$ die Verschiebungsdifferenz der diastereotopen Hydroxyethyl-Methylenprotonen bei erhöhter Temperatur ab, während die der NCH_2-Protonen des t-Bu-CH(OH)-CH_2-Restes zunimmt:





In der gleichen Richtung, aber wesentlich stärker ausgeprägt, wirkt sich der Wechsel des Lösungsmittels von $CDCl_3$ zu (D_5)-Pyridin aus. Die für die Protonen des t-Bu-$CH_X(OH)$-CH_AH_B-Restes beobachteten Aufspaltungen von 3.8 und 9.0 Hz dürften jetzt schon sehr nahe an die exakten Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} herankommen; die Summe dieser Kopplungskonstanten beträgt wiederum 12.8 Hz. Dagegen sind die CH_2OH-Protonen in diesem Lösungsmittel nahezu äquivalent und erscheinen als triplettähnliche Resonanz bei δ3.91.

Wesentlich einfacher gestaltete sich die Analyse der ^{13}C-NMR-Spektren der 1-Diethanolamino-2-alkanole, deren Resonanzen mit Hilfe selektiver ^1H-Entkopplungen und Aufnahme der ^1H-gekoppelten Spektren zweifelsfrei zugeordnet werden konnten. Wie aus Tab.3 hervorgeht, beeinflußt der

Tab.3: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Verbindungen 18 und 66 - 68

R	R —— $\overset{OH}{C}H$ — CH_2 — $N(CH_2$ — CH_2 — $OH)_2$				
H[a]	-	59.3	56.9	56.9	59.3
Me	20.0	64.3	63.4	57.4	59.3
Et	27.5(CH_2) 10.0(CH_3)	69.6	61.7	57.4	59.4
t-Bu	33.4(CMe_3) 25.9(CH_3)	75.2	57.2	57.4	59.3

[a] W.Bremser, L.Ernst, B.Franke, R.Gerhards und A.Hardt, Carbon-13 NMR Spectral Data, Verlag Chemie, Weinheim 1981

Charakter des Alkylrestes lediglich die Resonanzlagen der Methin- und Methylen-Kohlenstoffatome des substituierten Alkanolrestes. Die beobachteten Verschiebungen sind von

der für die entsprechenden α-,β- und γ-Effekte erwarteten Größenordnung, wobei für die Methin-Kohlenstoffatome der

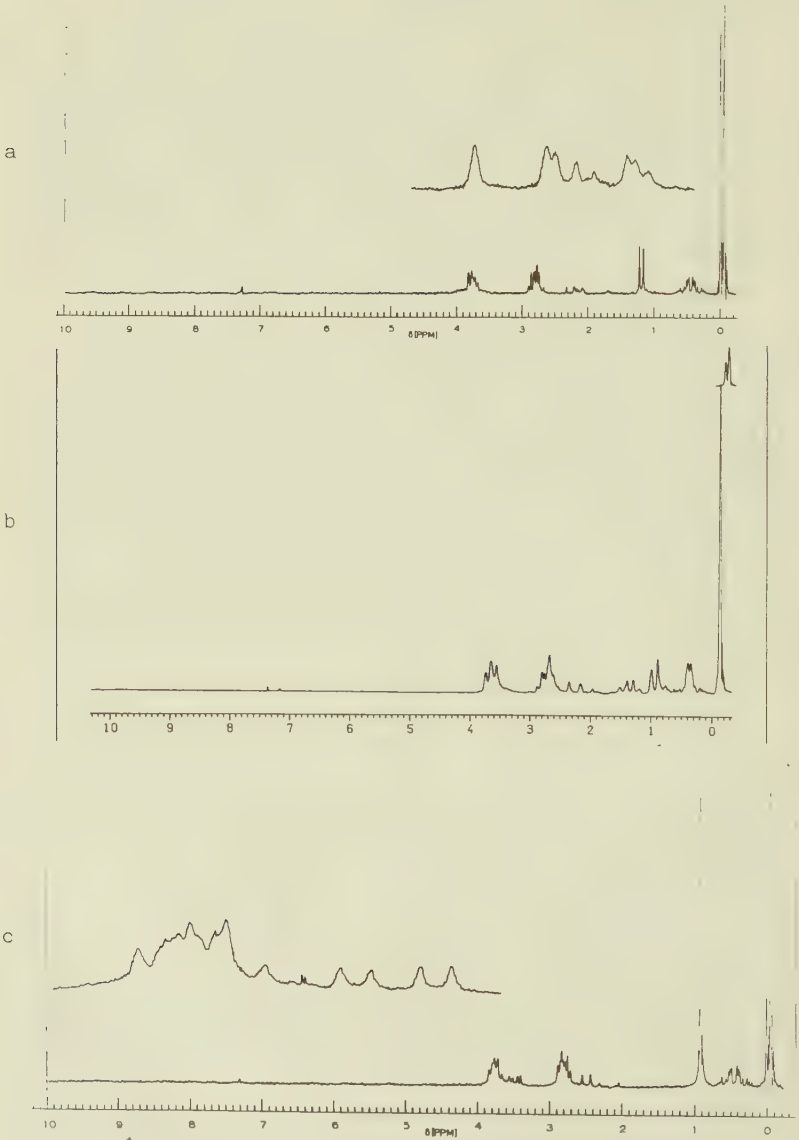
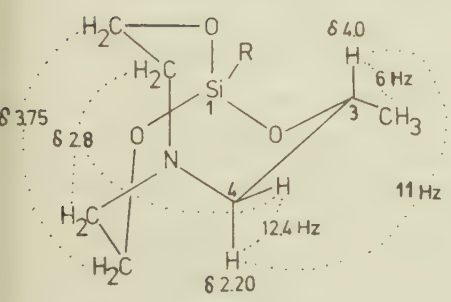


Abb.13 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 69(100MHz), b) 70 (60MHz) und c) 71(100MHz)

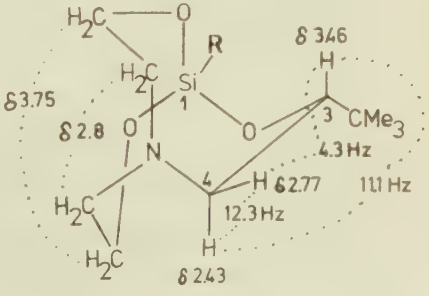
Verbindungen 67 und 68 die bekannten sterischen Korrekturwerte in Rechnung gestellt werden müssen.

Beim Übergang von den Diethanolamino-2-alkanolen 66 - 68 zu den 3-alkylsubstituierten Silatranen 69 - 71 werden sowohl die ^{1}H- als auch die ^{13}C-Resonanzen der NCH_2CH_2O- und NCH_2CHRO-Fragmente in charakteristischer Weise beeinflußt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Silatrane 69 - 71 (Abb.13) zeigen als gemeinsames Merkmal zwei unerwartet schmale Multipletts bei δ 3.75 und δ 2.8 für die OCH_2- bzw. NCH_2-Protonen der unsubstituierten Propellerflügel und ein nach Hochfeld abgesetztes Dublett von Dublett für das axiale Proton in Position 4. Im Fall des Methylsilatrans 69 treten im Bereich dieses Hochfeldprotons (s. 10-fache Dehnung in Abb.13a) noch weitere kleinere Resonanzen auf, die einer unbekannten Verunreinigung zugeschrieben werden müssen. Aufgrund der Hochfeldverschiebung des axialen 4-H-Atoms können analog zur Literatur[79,82] die ABX-Spinsysteme des substituierten Flügels nach 1. Ordnung analysiert werden.

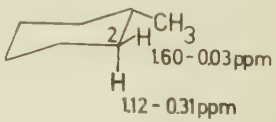


69



71

Bei der t-Butylverbindung 71 wird dies dadurch erleichtert, daß das Methinproton (s. Dehnung in Abb.13c) wie bei dem t-butylsubstituierten Triethanolamin 68 (vgl. Abb.12c) bei höherem Feld erscheint als die OCH_2-Protonen und keine zusätzliche Kopplung mit den Protonen des Substituenten vorliegt. Hier konnte ferner mit Hilfe der INDOR-Methode auch das dritte Proton des ABX-Spinsystems im Multiplett der übrigen NCH_2-Protonen lokalisiert und übereinstimmende Aufspaltungswerte erhalten werden. Die für alle Verbindungen ermittelte große vicinale Kopplungskonstante von 11 Hz beweist das Vorliegen von trans-ständigen Protonen und damit, wie bereits von Voronkov und Mitarbeiter[23,78] im Fall der 3-Methylsilatrane festgestellt, die Äquatoriallage der Substituenten. Die Hochfeldverschiebung des axialen Protons in Position 4 steht in Analogie zu den Verschiebungseffekten[14] einer äquatorialen Methylgruppe im Cyclohexanring auf die benachbarten Methylenprotonen. So wird dort das axiale 2-H um 0.31 ppm nach höherem Feld verschoben, während das äquatoriale 2-H mit einer Hochfeldverschiebung von 0.03 ppm nahezu unbeeinflußt bleibt.



Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der 3-alkylsubstituierten Silatrane 69 - 71 sind zusammen mit denen des Grundkörpers 49 in Tab.4 angegeben. In Übereinstimmung mit der kürzlichen NMR-Untersuchung von Liepins, Lukevics und Mitarbeiter[79] spiegelt sich die durch den Rest R hervorgerufene Unsymmetrie des Silatrangerüstes in anisochronen Resonanzen der NCH_2-Kohlenstoffatome der unsubstituierten

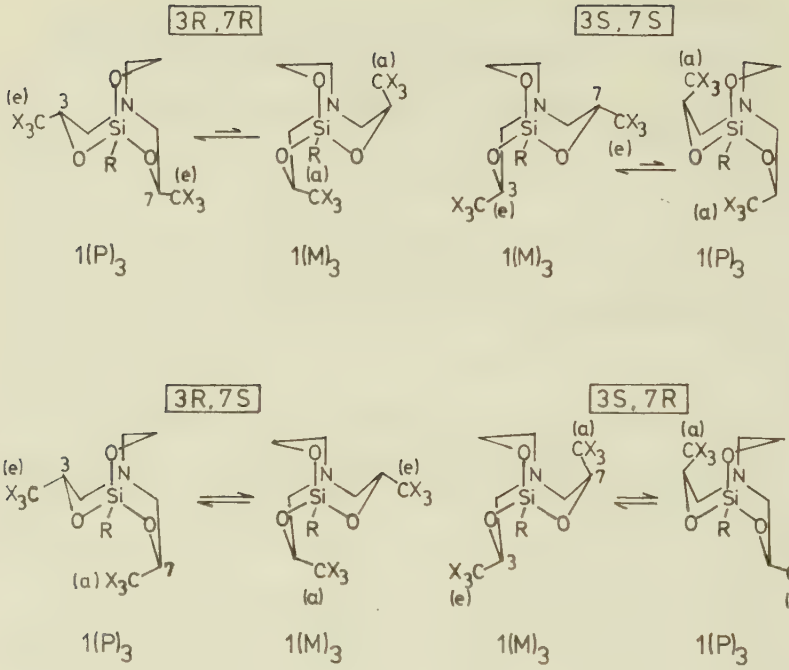
Tab.4: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Silatrane 49 und 69 - 71

R	R	O—CH	CH_2-N(CH_2	$CH_2O)_2$SiCH_2		CH_2-$SiMe_3$	
H	-	57.9	51.1	51.1	57.9	8.2	10.1	-2.0
Me	20.3	63.7	58.0	52.0 51.5	57.9 57.8	8.2	10.1	-1.9
Et	27.9(CH_2) 9.7(CH_3)	68.7	56.2	52.0 51.6	57.9 57.8	8.2	10.1	-1.9
t-Bu	33.9(CMe_3) 25.4(CH_3)	74.2	51.7	52.0 51.6	57.7	8.3	10.2	-2.0

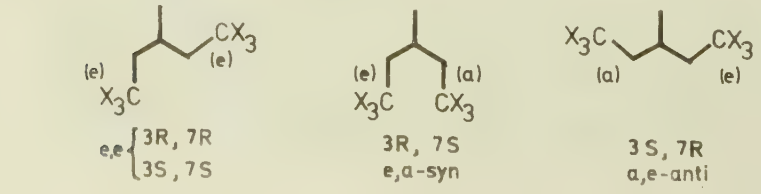
Propellerflügel wieder, wobei hier bei den 3-Methyl- und 3-Ethyl-Derivaten 69 und 70 auch eine Aufspaltung der OCH_2-Resonanzen nachgewiesen werden konnte. Der Vergleich mit Tab.3 zeigt, daß die Verschiebungseffekte der Alkylreste R auf die benachbarten C-Atome der 3-Alkylsilatrane von sehr ähnlicher Größe sind wie bei den Diethanolamino-2-alkanolen. Daher werden beim Übergang von den offenkettigen Vorläufern zu den entsprechenden Silatranen charakteristische Verschiebungswerte für alle Gerüstkohlenstoffatome beobachtet. So liegen die NCH_2-Resonanzen in den Silatranen um ca. 5.6 ppm bei höherem Feld, während die OCH_2- und OCH-Resonanzen gegenüber den entsprechenden offenkettigen Vorläufern um ca. 1.2 ppm hochfeldverschoben sind.

3.2. 3.7-Dialkylsilatrane

Da in 3.7-disubstituierten Silatranen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorliegen, sind unter Berücksichtigung der helicalen Chiralität des Silatrangerüstes prinzipiell 2^3= 8 Stereoisomere möglich. Analog zu den 3-substituierten

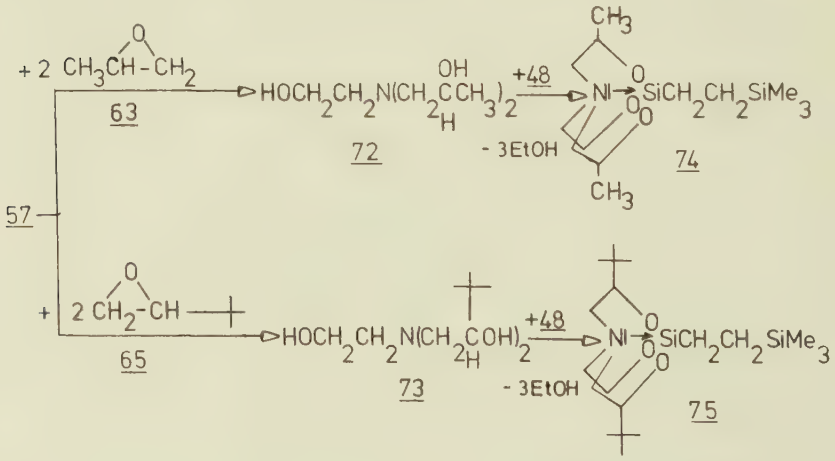


Silatranen (s.S.43) lassen sich diese Formen in Konformerenpaare aufteilen, wobei aber jetzt auch entartete Konformationsgleichgewichte auftreten. Während es sich bei den in den ersten zwei Gleichgewichten bevorzugten Formen $1(P)_3$, 3R, 7R und $1(M)_3$, 3S, 7S um Enantiomere handelt, sind die dynamischen Formen der 3R, 7S- und 3S, 7R-Konfiguration Diastereomere. Somit sind insgesamt 3 Isomere im Verhältnis 2:1:1 zu erwarten, die sich schematisch folgendermaßen charakterisieren lassen:



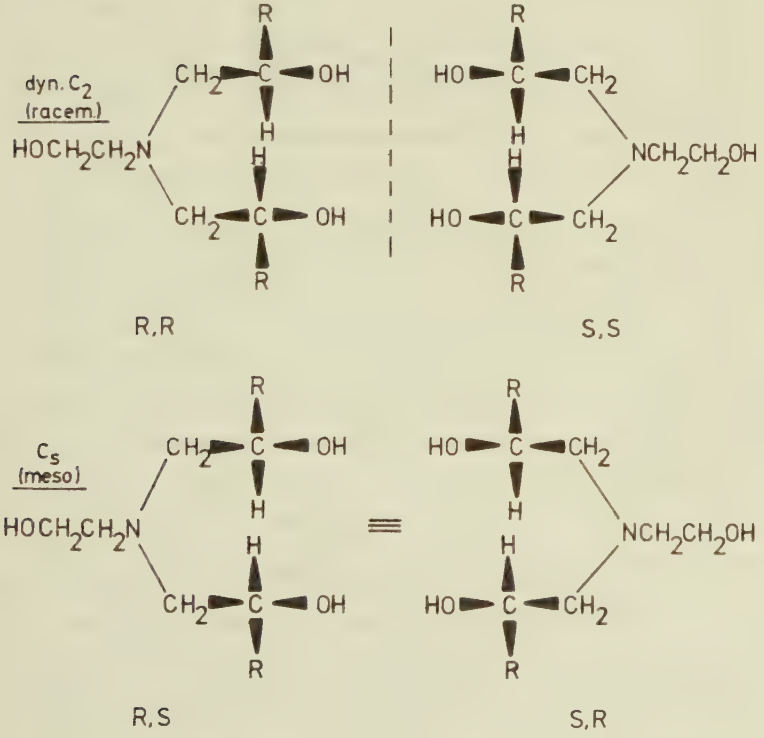
Aufgrund dieser interessanten Verhältnisse wurden in der Literatur zahlreiche Untersuchungen zum Nachweis der Stereoisomere beschrieben. Versuche, die Isomere zu trennen, führten jedoch bisher nicht über die Isolierung[43,83] zweier unterschiedlicher Fraktionen hinaus. Dagegen konnte durch analytische Gaschromatographie und NMR-Untersuchungen der Isomerengemische das Vorliegen der erwarteten drei Isomere nachgewiesen werden. In den kürzlichen gaschromatographischen Untersuchungen[71] war die Auflösung jedoch stark von der Art der verwendeten Trennsäule und der Silatranverbindung abhängig. So konnten im Fall der 3.7-Dimethylsilatrane[43,71] jeweils zwei bis drei Peaks beobachtet werden, während die Auflösung bei den 3.7-Diphenylsilatranen[71] aber offensichtlich schlechter war. Die ausgezeichneten NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Voronkov und Mitarbeiter[36,84] ermöglichten nicht nur den Nachweis des Vorliegens von drei Isomeren, sondern zeigten auch ihre unterschiedlichen dynamischen Eigenschaften auf. Während jedoch das komplexe ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.3.7-Trimethylsilatrans[36] nur teilweise analysiert werden konnte, ergab das ^{19}F-NMR-Spektrum des 1-Methyl-3.7-bis(trifluormethyl)silatrans[84] nur vier Signale, die in überzeugender Weise den drei Isomeren zugeordnet wurden.
Nachdem bei den im folgenden beschriebenen 3.7-Dialkylsilatranen eine präparative gaschromatographische Trennung der Isomeren erfolglos war, wurde in dieser Arbeit versucht, die Isomerengemische insbesondere mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren und mit ihren offenkettigen Vorläufern zu vergleichen.

Das 1-Di(2-propanol)amino-2-ethanol(72) wurde bereits 1962 von Schleppnik und Gutsche[56] hergestellt und mit Hilfe des Siedepunktes,der N-Analyse und der N-Analyse des Triacetats charakterisiert. Dieses disubstituierte Triethanolamin und das neue 1-Di(3.3-dimethyl-2-butanol)-amino-2-ethanol(73) wurden hier durch Reaktion des Ethanolamins(57) mit zweifach molaren Mengen des Alkyloxirans 63 bzw. 65 unter stufenweiser Steigerung der Reaktionstemperatur und nachfolgender fraktionierter Destillation erhalten. Im Gegensatz zum sirupösen Amin 72 erstarrte im Fall der Di-t-butylverbindung 73 das Destillat zu einem bei 93°C schmelzenden Festkörper.



Die 1-Di(2-alkanol)amino-2-ethanole 72 und 73 wurden sodann der Hochtemperatur- Umesterung mit dem Triethoxysilan 48 unterworfen. Bei der Sublimation der entstandenen Produkte wurden im Fall des 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7-dimethylsilatrans(74) plättchenförmige Kristalle gewonnen, während das 1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-3.7-di-

-t-butyl-silatran(75) kleine stäbchenförmige Kristalle ergab. Da für die 1-Di(2-alkanol)amino-2-ethanole 72 und 73 nur zwei Diastereomere zu erwarten sind, nämlich ein racemisches Isomer mit dynamischer C_2-Symmetrie (rasche N-Inversion) und ein achirales Isomer mit C_s-Symmetrie (meso-Typ), sollte eine NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser offenkettigen Silatranvorläufer leichter möglich sein.



Die in Abb.14 gezeigten ^{1}H-NMR-Spektren der disubstituierten Triethanolamine 72 und 73 lassen jedoch nicht das Vorliegen der zwei Isomere in einfacher Weise erkennen.

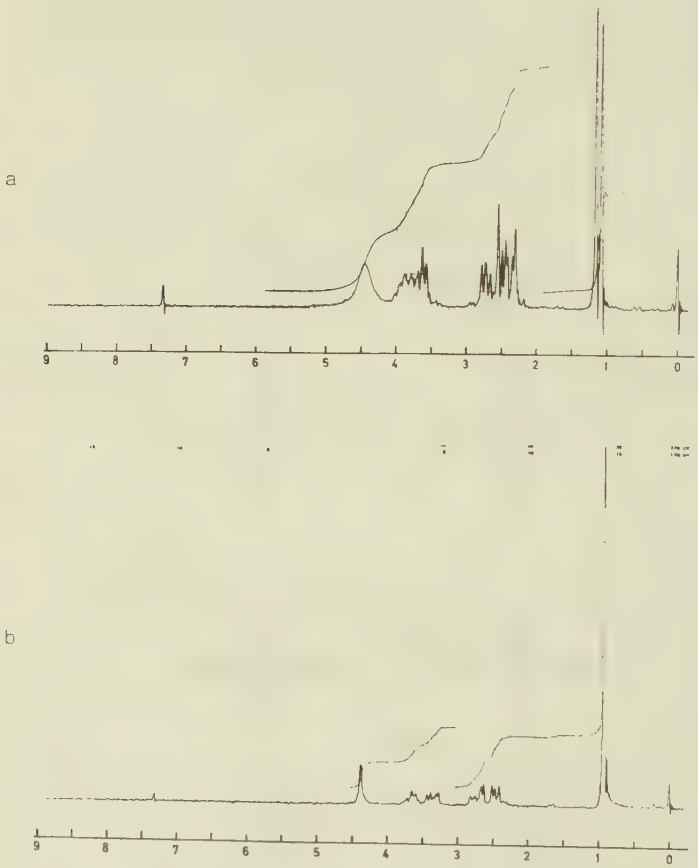


Abb.14 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von a) 72 und b) 73

So erscheinen in beiden Fällen die Protonen der Alkylsubstituenten als singuläre Resonanzen: ein Dublett für die Dimethylverbindung 72 und ein Singulett für die Di-t-butylverbindung 73 . Da ferner die Multipletts der OCH_2- und NCH_2-Protonen bereits bei den entsprechenden monosubstituierten Verbindungen 66 und 68 (s.Abb.12a,c) sehr komplex waren und nur mit Mühe analysiert werden konnten, lassen sich aus den veränderten komplexen Signalmustern in diesen Spektralbereichen ebenfalls nicht die gewünschten Informationen gewinnen. Hinweise für das Vorliegen eines Isomerengemisches können jedoch im Fall der Di-t-butylverbindung 73 durch Inspektion des OCH-Bereiches erhalten werden. Wie Abb.14b zeigt, wird im Gegensatz zum triplettähnlichen des OCH-Protons der Mono-t-butylverbindung 68 (Abb.12c) ein komplexes Multiplett bei δ 3.35 beobachtet. Dieses Multiplett läßt sich zwar nicht wie erwartet aus zwei triplettähnlichen Resonanzen zusammensetzen, aber es scheint im Einklang mit zwei überlagerten Dublett von Dubletts der OCH-Protonen der zwei Diastereomere zu sein. Während die ^{1}H-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung des vermuteten Diastereomerengemisches offensichtlich wenig geeignet ist, ließ sich mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektren (Tab.5) das Vorliegen der zwei Isomere eindeutig nachweisen. So werden statt der 5 bzw. 6 Resonanzen der entsprechenden monosubstituierten Triethanolamine 66 und 68 (s.Tab.3) eine doppelte Anzahl von ^{13}C-Resonanzen beobachtet, die aufgrund der Intensitätsunterschiede und selektiver ^{1}H-Entkopplungen den jeweiligen C-Atomen zugeordnet werden konnten. Beim Vergleich

Tab.5 ^{13}C-chemische Verschiebungen der Isomerengemische von 72 und 73

R	(R_3	C ——	OH CH ——	$CH_2)_2N$ -	CH_2 ——	CH_2 OH
H		20.3 20.1	66.0 63.9	65.5 63.3	59.2 57.4	60.1 59.1
CH_3	25.95 25.85	33.8 33.6	77.5 74.8	59.9 56.6	59.7 57.2	60.3 59.1

mit den Werten der Tab.3 fällt auf, daß jeweils ein Signalsatz der Isomerengemische sehr ähnliche chemische Verschiebungen wie der des entsprechenden monosubstituierten Triethanolamins zeigt, während der andere Tieffeldverschiebungen bis zu 3 ppm aufweist. Ferner besitzen die tieffeldverschobenen Resonanzen, wenn man von den dicht beieinander liegenden Substituenten-Resonanzen absieht, etwas höhere Intensitäten, so daß offenbar jeder Signalsatz jeweils einem Isomeren zuzuschreiben ist und die Isomerenanteile in den zwei Isomerengemischen deutlich vom erwarteten Ver-Verhältnis von 1 : 1 abweichen.

Da wie oben erläutert für die 3.7-disubstituierten Silatrane 74 und 75 drei Isomere zu erwarten sind, gestaltete sich ihre NMR-spektroskopische Charakterisierung noch schwieriger als bei den offenkettigen Vorläufern 72 und 73. Angesichts der Komplexität des von Voronkov und Mitarbeitern[36] mit Hilfe der INDOR-Methode für das 1.3.7-Trimethylsilatran ermittelten ^{1}H-Teilparametersatzes wurde hier auf eine eingehende ^{1}H-NMR-Analyse der Silatrane 74 und 75 verzichtet und daher lediglich ^{1}H-NMR-Spektren bei 60 MHz (Abb.15) aufgenommen. Wie jedoch schon aus diesen Spektren zu ersehen ist, treten die Protonen der Alkylsubstituenten

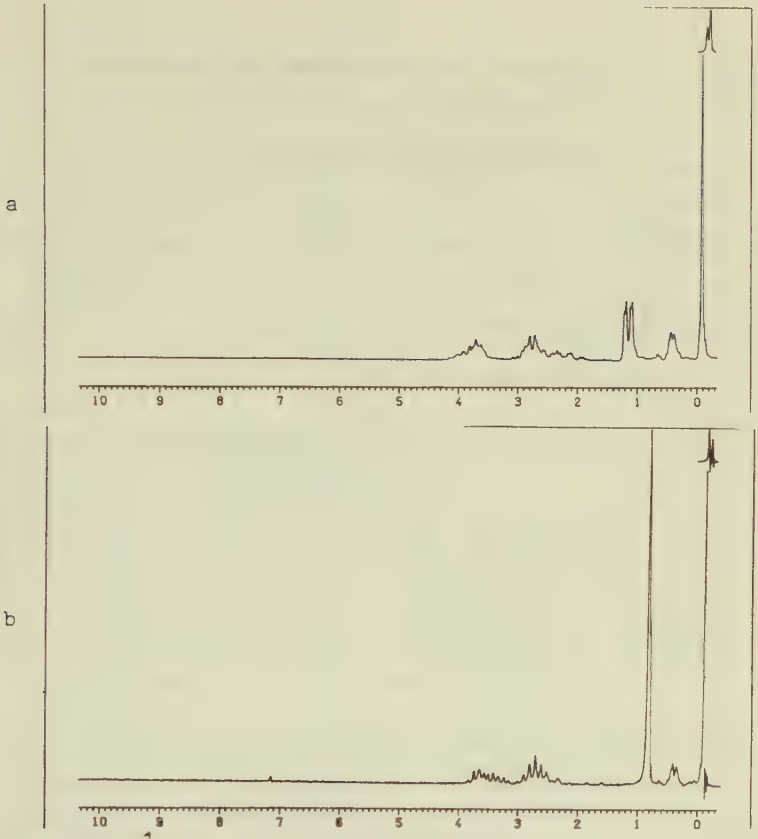


Abb.15 ^{1}H-NMR-Spektrum(100 MHz) von a) 74 und b) 75

im Gegensatz zu den entsprechenden 3-alkylsubstituierten Silatranen 69 und 71 (Abb.13a,c) nicht als singuläre Resonanzen auf, wenn auch aufgrund der ungenügenden Auflösung keine genaueren Aussagen möglich sind.

Ein eindeutiger Nachweis der Isomere konnte jedoch durch die ^{13}C-NMR-Spektroskopie erbracht werden. So erscheinen in den ^{13}C-NMR-Spektren der 3.7-Dialkylsilatrane 74 und 75 (Tab.6) jeweils alle 14 erwarteten ^{13}C-Resonanzen des Silatrangerüstes der drei Isomere als separate Signale. Die Zuordnung dieser Signale wurde mit Hilfe von selek-

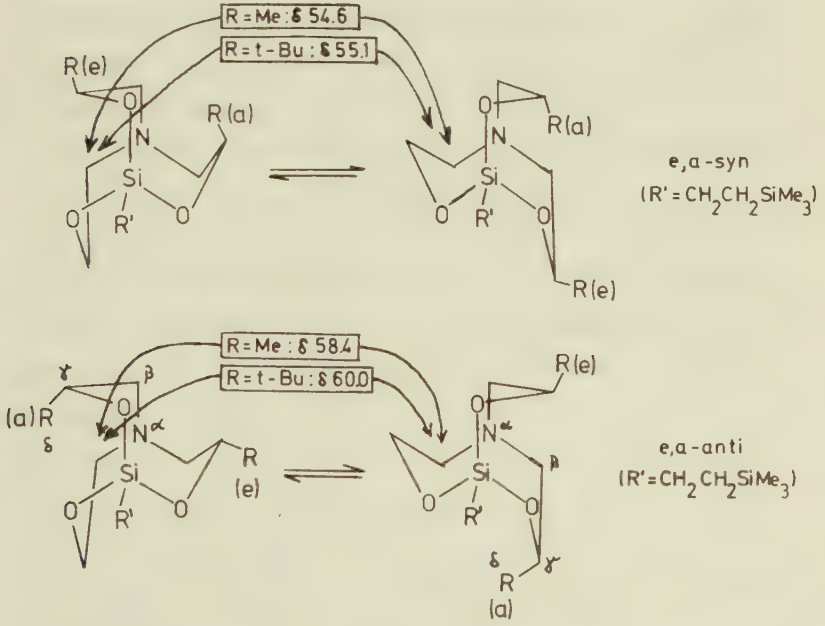
Tab.6: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Isomerengemische von 74 und 75

R	Isomer	O—CH_2—	CH_2	$N(CH_2$—	CHRO)$_2$Si	CH_2 -	CH_2-$SiMe_3$		R
Me	e,e (~50%)	57.7	52.1	58.7 58.1	63.5 63.4				20.25 20.2
						8.2 8.15	10.0 9.9	-1.8 -1.85	
	e,a-syn (~25%)	59.4 59.2	54.6	62.9[a]	66.0 65.9				21.85 21.8
	e,a-anti (~25%)		58.4	61.4[a]					
t-Bu	e,e (~40%)	57.5	52.4	52.6 52.1	74.1 74.0	8.3[b]	10.3[c]		$\underline{C}Me_3$: 34.2 34.0
								-1.95	
	e,a-syn (~25%)	60.1	55.1	58.8	77.1	8.0	10.1		(syn) 33.9
	e,a-anti (~35%)	59.75	60.0	57.1	77.7	7.8[b]	10.0[c]		$\underline{C}Me_3$: 25.4 25.1

a,b,c Zuordnungen evtl. zu vertauschen.

tiven ^{1}H-Entkopplungen, durch Inspektion der Intensitätsverhältnisse und durch Vergleich mit den entsprechenden 3-Alkylsilatranen 69 und 71 getroffen. Als sehr einfach erwies sich hierbei die Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen der Hauptisomere (e,e), da diese sehr ähnliche chemische Verschiebungen zeigen wie die entsprechenden 3-Alkylsilatrane (vgl. Tab.4), während die der dynamischen Nebenisomere (e,a) alle nach Tieffeld verschoben sind. Damit ergibt sich eine interessante Analogie zu den dialkylsubstituierten Triethanolaminen 72 und 73 (vgl. Tab.5), bei denen wie bereits dargelegt jeweils ein ^{13}C-Signalsatz bei tieferem Feld erscheint und daher den dort identischen R,S- und S,R-Formen zugeordnet werden könnte.

Die Unterscheidung der Nebenisomere e,a-syn und e,a-anti war aufgrund des δ-Verschiebungseffektes der pseudoaxialen Alkylgruppe auf das NCH_2-Kohlenstoffatom des unsubstituierten Silatranflügels im Isomer e,a-anti möglich. So werden für die e,a-anti-Isomere der Silatrane 74 und 75 gegenüber den e,a-syn-Isomeren Tieffeldverschiebungen von 3.8 bzw. 4.9 ppm beobachtet, die im Einklang mit dem bei starren Ringsystemen auftretenden sterischen δ-Effekt[85] stehen.



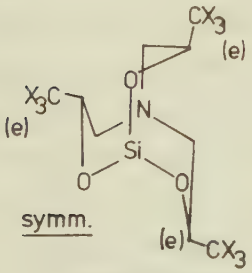
Da ferner im Fall des Isomerengemisches von Di-t-butylsilatran 75 die Nebenisomere in unterschiedlichen Anteilen vorlagen, konnten hier auch die anderen Gerüst-^{13}C-Resonanzen der beiden e,a-Isomere zugeordnet werden. Unerwartet war jedoch, daß bei letzterem Silatran die

beiden sterisch ungünstigen e,a-Nebenisomere zusammen den größeren Teil des Isomerengemisches ausmachten, während im Fall des 3.7-Dimethylsilatrans 74 das theoretisch erwartete 2:1:1-Verhältnis (vgl. S.63) vorlag. Dieser Befund scheint dafür zu sprechen, daß die Bildung der e,a-Nebenisomere gegenüber der des e,e-Hauptisomers bei der Umesterung des Triethoxysilans 48 mit den dialkylierten Triethanolaminen 72 und 73 nicht benachteiligt ist, wenn auch berücksichtigt werden muß, daß das Isomerenverhältnis in den Silatranvorläufern 72 und 73 nicht genau 1:1 betrug. Ferner kann auch die Möglichkeit noch nicht ausgeschlossen werden, daß eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses bei der Reinigung der Silatrane 74 und 75 durch Umkristallisation und Sublimation eintrat.
Obwohl daher keine eindeutige Schlußfolgerung möglich ist, überrascht es doch, daß gerade bei der Di-t-butylverbindung 75 das Isomerenverhältnis zugunsten eines Isomeren (e,a-anti) mit einer - wie bisher vorausgesetzt - pseudoaxialen t-Butylgruppe verschoben ist. Der obige Vergleich der chemischen Verschiebungen von C-11 in den Nebenisomeren e,a-syn und e,a-anti hatte gezeigt, daß der sterische δ-Verschiebungseffekt im Fall des Di-t-butylsilatrans 75 etwas größer ist als in der Dimethylverbindung 74. Dies muß jedoch nicht bedeuten, daß , wie zur Vereinfachung der Beschreibung angegeben, die t-Butylgruppe analog zum Methylrest pseudoaxial gelagert ist. So könnte die t-Butylgruppe aufgrund der großen sterischen Abstoßungsenergie der Axialstellung in gewissem Umfange ausweichen und dennoch einen sterischen δ-Effekt hervorrufen. Es ist daher von großem

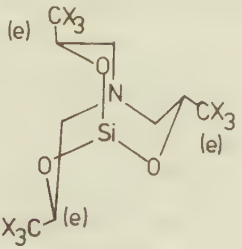
Interesse zu erfahren, ob eine Deformation des mit einer pseudoaxialen t-Butylgruppe substituierten Silatranflügels tatsächlich eintritt. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, bietet die 3.7.10-Tri-t-butyl-Substitution eine ausgezeichnete Möglichkeit, diese Problemstellung zu untersuchen.

3.3. 3.7.10-Trialkylsilatrane

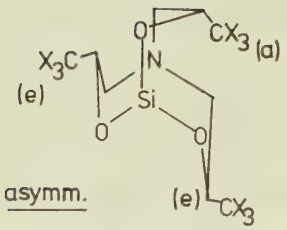
Die komplizierten Isomerieverhältnisse der 3.7-Dialkylsilatrane vereinfachen sich, wenn auch der dritte Silatranflügel durch die gleiche Alkylgruppe substituiert wird. So sind bei den 3.7.10-Trialkylsilatranen lediglich zwei Diastereomere möglich: ein Isomer mit C_3-Symmetrie, in dem sich alle Alkylgruppen in equatorialer Lage befinden und ein asymmetrisches Isomer, in dem zwei Alkylgruppen equatorial und eine Alkylgruppe axial angeordnet sind. Aufgrund der Propellerchiralität treten diese Diastereomere als Enantiomerenpaare auf:



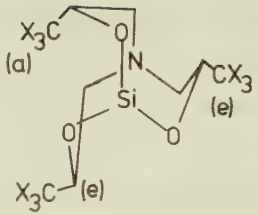
1(P)$_3$,3R,7R,10R



1(M)$_3$,3S,7S,10S



1(P)$_3$,3R,7R,10S
1(P)$_3$,3R,7S,10R
1(P)$_3$,3S,7R,10R



1(M)$_3$,3S,7S,10R
1(M)$_3$,3S,7R,10S
1(M)$_3$,3R,7S,10S

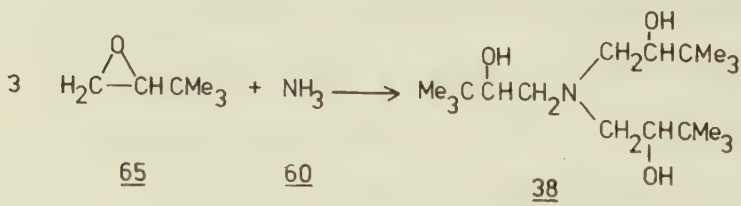
Da der einen Konfigurationskombination der drei Chiralitätszentren im symmetrischen drei im asymmetrischen Isomer gegenüberstehen, sollte der Anteil des letzten im Isomerengemisch dreimal so groß sein wie der des ersten. In der Tat konnten sowohl Voronkov und Mitarbeiter[36,84] als auch Shatz und Mitarbeiter[43] durch ^{1}H- und ^{19}F-NMR-spektroskopische bzw. gaschromatographische Untersuchungen von 3.7.10-Trimethyl- und 3.7.10-Trifluormethylsilatranen ein Isomerenverhältnis von 3:1 nachweisen.

Trotz der einfachen Isomerieverhältnisse und der relativ großen Hydrolysebeständigkeit[32] von 3.7.10-Trialkylsilatranen wurde offenbar eine präparative Trennung der Isomere bisher noch nicht realisiert. Im Fall des strukturell anologen aber feuchtigkeitsempfindlichen 3.7.10-Trimethylboratrans (s.S.60) wurde bereits 1960 von Steinberg und Hunter[70] versucht, die beiden Isomere zu trennen. Doch sowohl die wiederholte Umkristallisation als auch die Bemühungen, bereits den Boratranvorläufer, das Triisopropanolamin(37), in seine Isomere aufzutrennen, führten lediglich zu einer teilweisen Anreicherung eines der beiden

Isomere. Angesichts der guten Auflösung der Isomerenpeaks im Gaschromatogramm von 1.3.7.10-Tetramethylsilatran[43] sollte in dieser Arbeit versucht werden, die Isomere der 3.7.10-trialkylsubstituierten Silatrane mittels präparativer Gaschromatographie zu trennen. Eine erfolgreiche Trennung würde die ^{1}H-NMR-Analyse der beiden Isomere wesentlich erleichtern. Von diesen ^{1}H-NMR-Untersuchungen wurden insbesondere Aufschlüsse über das im vorigen Abschnitt aufgeworfene Problem erwartet, ob eine pseudoaxiale t-Butylgruppe die Konformation des Silatranpropellers beeinflußt. Unter Berücksichtigung des aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum des Di-t-butylsilatrans 75 abgeleiteten sterischen δ-Effektes müssen drei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden: eine undeformierte $1(P)_3$- bzw. $1(M)_3$-Propellerkonformation, eine statische Deformation des axial-substituierten Silatranflügles oder ein Gleichgewicht zwischen der Propeller-Konformation ($1(P)_3$ bzw. $1(M)_3$) und der "Antipropeller"-Konformation mit einem umgeklappten Silatranflügel ($1(P)_2M$ bzw. $1(M)_2P$). Voronkov und Mitarbeiter[36,84] hatten aufgrund von ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Untersuchungen sowohl für die Methyl- als auch für die Trifluormethylgruppe eine ungestörte Pseudoaxialstellung abgeleitet. Im letzteren Fall ist jedoch die für das asymmetrische Isomer von 1-Methyl-3.7.10-tris-(trifluormethyl)silatran beobachtete Kopplungskonstante $^{8}J_{FF}$ von 1.6 Hz ebensowenig beweiskräftig wie der im vorigen Abschnitt für das e,a-anti-Nebenisomer des 3.7-Di-t-butylsilatrans 75 ermittelte sterische δ-Effekt. Wenn man aber die A-Werte[86,87] der Methyl-(7.1 KJ/Mol),

Trifluormethyl-(8.8 KJ/Mol) und t-Butylgruppen (ca. 50 KJ/Mol) vergleicht, sollte man für die ersten beiden Gruppen ähnliche Verhältnisse und nur im t-Butylfall eine sehr große Störung der Pseudoaxialstellung erwarten.

Die zur Synthese der 3.7.10-Trialkylsilatrane benötigten trialkylsubstituierten Triethanolamine wurden bereits zur Herstellung der analog substituierten Disilatranylethane 39 und 40 eingesetzt. Da jedoch diese Silatranvorläufer in Abschnitt 2.2.1. nicht näher beschrieben wurden, soll dies hier unter besonderer Berücksichtigung ihrer Isomerieverhältnisse nachgeholt werden. Während das Triisopropanolamin (37) kommerziell erhältlich ist, war das bisher unbekannte Tri-(2-hydroxy-3.3-dimethyl-butyl)amin(38) in guter Ausbeute durch eine Autoklavenreaktion von t-Butyloxiran mit Ammoniak zugänglich:



65 60 38

Beide tertiäre Aminbasen 37 und 38 sind wie das im vorigen Abschnitt beschriebene di-t-butylsubstituierte Triethanolamin 73 Feststoffe. Die bei 180°C schmelzende Tri-t-butylverbindung 38 kann sogar sublimiert werden. Wie bei den disubstituierten Triethanolaminen 72 und 73 liefern die ^{1}H-NMR-Spektren von Triisopropanolamin(37) und

Tri-(2-hydroxy-3.3-dimethyl-butyl)amin(38) (Abb.16) keine direkten Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren. So erscheinen die Protonen der Alkylgruppen jeweils als singuläre Resonanzen, während die OCH- und NCH_2-Protonen

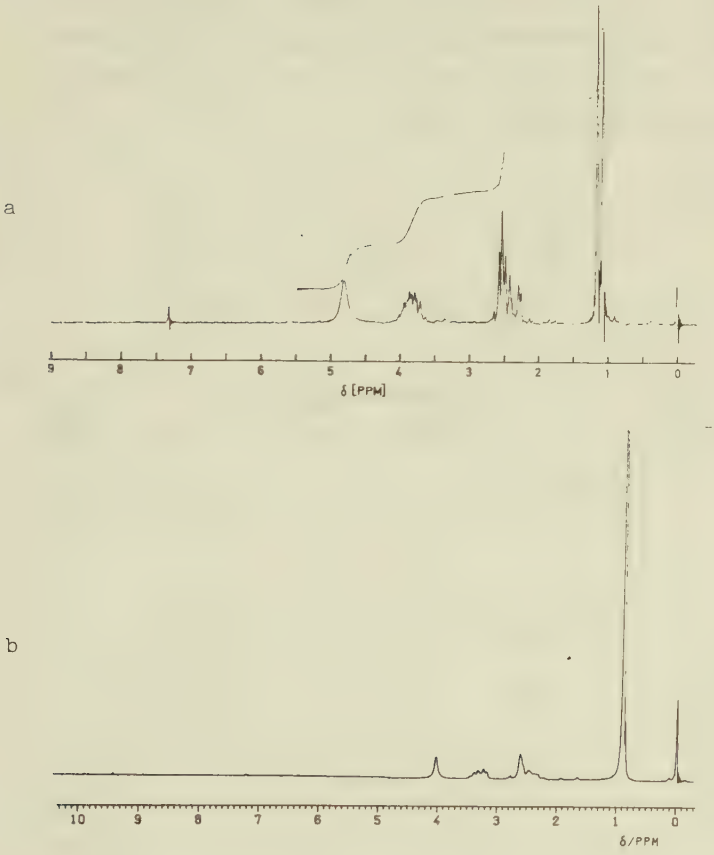
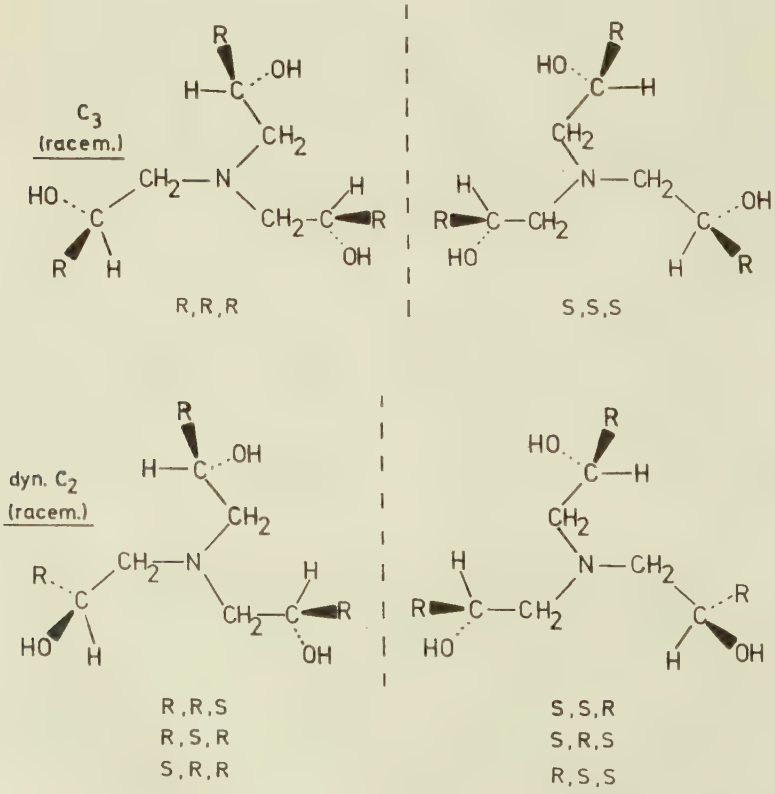


Abb.16 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 37 (100 MHz) und b) 38 (60 MHz)

als relativ schmale Multipletts auftreten. Nach der Theorie sind in Analogie zu den 3.7.10-Trialkylsilatranen (s.S.68) zwei Diastereomere im Verhältnis 3:1 zu erwarten. Molekülmodelle lassen für das Nebenisomere ebenfalls eine C_3-Symmetrie erkennnen, während das Hauptisomer im Gegensatz zum entsprechenden unsymmetrischen Silatrandiastereomer aufgrund der raschen N-Inversion und Rotation um die C-N-Bindungen eine dynamische C_2-Symmetrie aufweisen sollte.



Aus einer kinetischen Analyse der Hydrolyse von 3.7.10-Trimethylboratran folgerten Steinberg und Hunter[70] 1960, daß das kommerzielle Triisopropanolamin vom Schmelzpunkt 58°C aus einer 38.1 : 61.9-Mischung von Diastereomeren besteht. In der gleichen Arbeit konnte durch wiederholtes Umkristallisieren von Triisopropanolamin in 4 % Ausbeute eine bei 96-99°C schmelzende kristalline Fraktion erhalten werden, die als das Nebenisomer angesehen wurde.
Da bereits bei den disubstituierten Triethanolaminen 72 und 73 eine direkte Analyse der Isomerengemische mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie (s. Tab.5) möglich war, sollte diese Methode auch auf die Trialkylderivate 37 und 38 angewendet werden. In der Tat wurde wiederum eine Auflösung aller erwarteten ^{13}C-Resonanzen beobachtet, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Multiplizitäten im Off-Resonanz-Spektrum den verschiedenen C-Typen zugeordnet werden konnten (Tab.7). Darüberhinaus ermöglichte die Analyse der Signalintensitäten auch eine Zuordnung der

Tab.7 ^{13}C-chemische Verschiebungen der Isomerengemische von 37 und 38

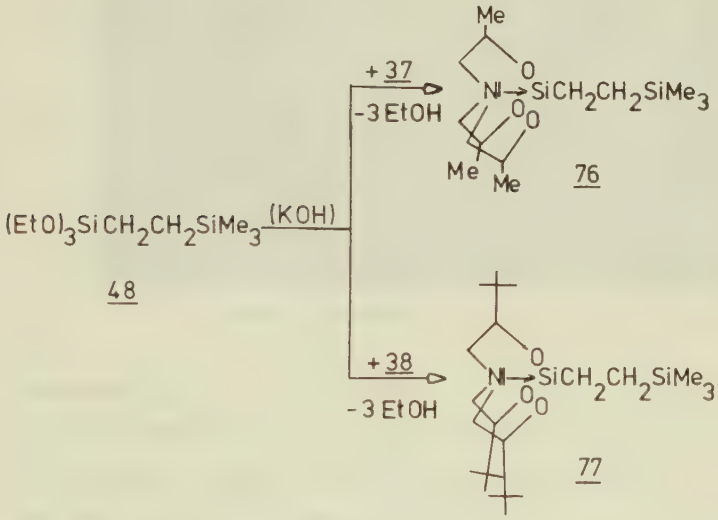
R	Isomer	(R_3	C ——	OH CH ——	$CH_2)_3N$
H	dyn.C_2 (78%)		20.5 (1C) 20.35(2C)	67.5(1C) 65.4(2C)	66.4(1C) 65.85(2C)
	C_3 (22%)		20.2(3C)	63.65(3C)	63.15(3C)
CH_3	dyn.C_2 (77.5%)	25.9(2C)	33.8(2C)	78.8(1C) 76.4(2C)	60.6(1C) 59.8(2C)
	C_3 (22.5%)	26.0}1C, 25.9}3C	33.9}1C, 33.7}3C	74.5(3C)	56.7(3C)

zwei Isomere, wobei eine geringe Abweichung vom theoretischen 3:1-Isomerenverhältnis festgestellt wurde. Eine Bestätigung der Zuordnung konnte im Fall des Triisopropanolamins(37) durch mehrfache fraktionierte Destillation über eine Spaltrohrkolonne erzielt werden: die ^{13}C-NMR-Untersuchung offenbarte eine Anreicherung des C_3-symmetrischen Nebenisomers in den leichter flüchtigen Fraktionen.

Die getroffenen Zuordnungen zeigen, daß alle OCH- und NCH_2-Kohlenstoffresonanzen der Hauptisomere bei tieferem Feld erscheinen als die entsprechenden Signale der C_3-symmetrischen Nebenisomere. Letztere weisen ähnliche Resonanzlagen wie die entsprechenden C-Atome der monoalkylsubstituierten Triethanolamine 66 und 68 (vgl.Tab.3) auf. Besonders große Tieffeldverschiebungen werden bemerkenswerterweise für die Resonanzen derjenigen N-Substituenten der Hauptisomere beobachtet, dessen asymmetrisches C-Atom eine von den anderen zwei N-Substituenten unterschiedliche Konfiguration besitzt.

Die ermittelten Isomerenverhältnisse von 3.5:1 weichen sehr stark von dem durch Steinberg und Hunter[70] für Triisopropanolamin(37) indirekt bestimmten 1.63:1-Verhältnis ab. Selbst wenn man berücksichtigt, daß das hier untersuchte Triisopropanolamin - das Produkt von praktischer Reinheit mit einem Schmelzpunkt von 46-48°C (Fluka) wurde vor der NMR-Untersuchung destilliert - von unterschiedlicher Herkunft ist, scheint somit die oben angedeutete indirekte Methode zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses weniger zuverlässig zu sein.

Die Herstellung der 3.7.10-trialkylsubstituierten Silatrane erfolgte analog zu den in den Abschnitten 3.1. und 3.2. beschriebenen Synthesen durch Hochtemperatur-Umesterung des Triethoxysilans 48 mit den trialkylsubstituierten Triethanolaminen 37 und 38 :



Während das erhaltene 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-trimethylsilatran(76) aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner ausgezeichneten Löslichkeit aus organischen Lösungsmitteln nicht umkristallisiert werden konnte, sondern durch Sublimation gereinigt wurde, bildete das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-tri-t-butylsilatran(77) aus einer lösung in Chloroform bei sehr langsamem Abdunsten des Lösungsmittels große, an Kandiszucker erinnernde Kristalle (Abb.17) mit scharfem Schmelzpunkt.

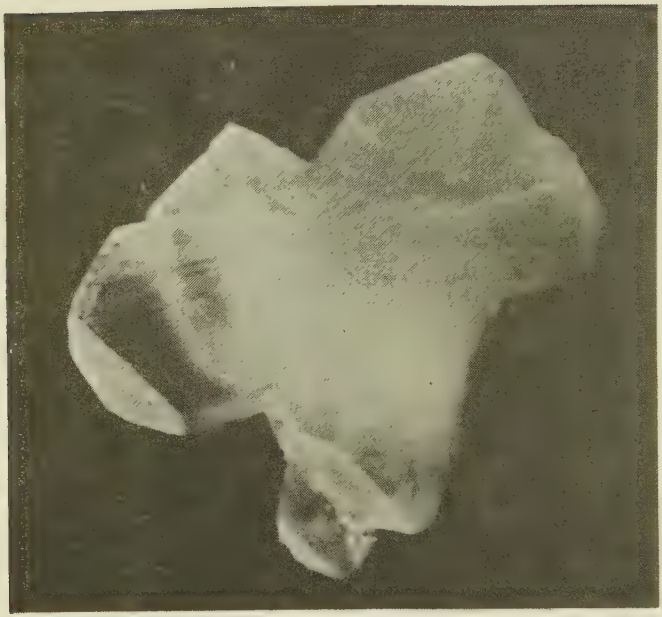


Abb.17 Silatran 77 (Isomerengemisch)

Im Gegensatz zu den ^{1}H-NMR-Spektren der Silatranvorläufer 37 und 38 (Abb.16) offenbaren die ^{1}H-NMR-Spektren der Silatrane 76 und 77 (Abb.18a,b) eine deutliche Anisochronie der Alkylsubstituenten. Voronkov und Mitarbeiter[36] führten dies im Fall analoger 3.7.10-Trimethylsilatrane auf eine Tieffeldverschiebung der Resonanz der axialen Methylgruppe im asymmetrischen Isomer zurück, während den equatorialen Methylgruppen des symmetrischen und des asymmetrischen Isomers nahezu gleiche chemische Verschiebungen zugeordnet wurden. Das angenähert als Dreiliniensystem interpretierbare Multiplett in Abb.18a resultiert demnach aus der Überlagerung zweier unterschiedlich intensiver Dubletts. Die Autoren[36] analysierten ferner den NCH_2-Spektralbereich von zwei 3.7.10-Trimethylsilatranen mit Hilfe der INDOR-Methode und konnten auf

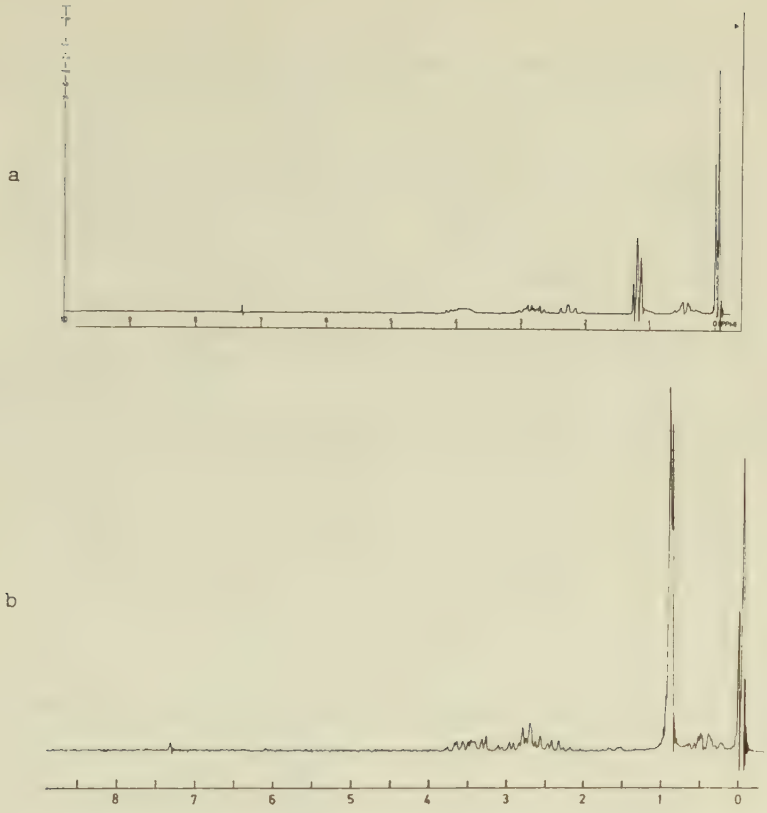


Abb.18 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 76(100MHz) und b) 77(80MHz)

diese Weise das Vorliegen des erwarteten Isomerengemisches bestätigen. Im Fall der hier besonders interessierenden Tri-t-butyl-Verbindung 77 absorbieren die Silatrangerüstprotonen jedoch in einem noch engeren Bereich (Abb.18 b), so daß eine exakte Analyse der Multipletts ohne Isomerentrennung nicht möglich erschien.

Dagegen konnten die ^{13}C-NMR-Spektren der Isomerengemische von 76 und 77 (Abb.19a,b) wie bei den 3.7-dialkylsubstituierten Silatranen 74 und 75 (Tab.6) direkt analysiert

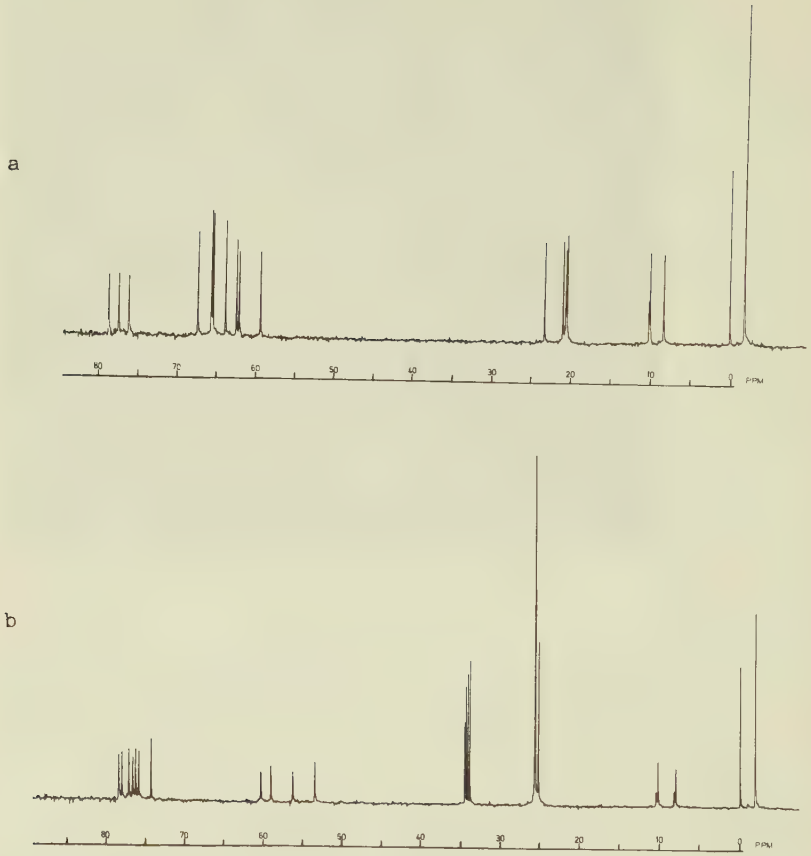


Abb.19 ^{13}C-NMR-Spektrum (25.2 MHz) von a) 76 und b) 77

werden. Die in Tab.8 angegebenen Zuordnungen wurden durch Bestimmung der Multiplizitäten im Off-Resonanz-Spektrum und mit Hilfe selektiver ^{1}H-Entkopplungen getroffen.
In Analogie zu den 3.7-dialkylsubstituierten Silatranen (Tab.6) liegen die Silatrangerüstresonanzen der ausschließlich equatorial substituierten Isomere, die jetzt eine C_3-Symmetrie aufweisen (vgl. S.67), bei höherem Feld.

Tab.8: ^{13}C-chemische Verschiebungen der Isomerengemische von 76 und 77

R	Isomer	$N(CH_2$—	R $CH\text{-}O)_3Si\text{-}CH_2$	—	CH_2—	$SiMe_3$	R	
Me	symm. (25%)	59.0	63.45	8.25	10.05	-1.75	20.2	
	asymm. (75%)	65.25	66.95				23.0	
		62.05	65.2	8.2	9.9	-1.8	20.7	
		61.7	65.0				20.3	
t-Bu							$\underline{C}Me_3$	Me
	symm. (30%)	53.2	74.0	8.2	10.4	-1.85	33.9	25.5
	asymm. (70%)	60.0	77.7				34.3	25.5
		58.75	76.35	8.0	10.2	-1.85	34.2	25.5
		56.0	76.0				33.6	25.0

Ferner konnte durch selektive Entkopplung gezeigt werden, daß das tieffeldverschobene CH_3-Signal des asymmetrischen Isomers von 76 bei 23.0 ppm mit dem im ^1H-NMR-Spektrum tieffeldverschobenen CH_3-Dublett zu korrelieren ist. Die Intensitäten sowohl der NCH_2- als auch der OCH-Resonanzen bestätigen das aufgrund statistischer Betrachtungen erwartete Isomerenverhältnis von 3:1 (s.S.68). Im Fall des Tri-t-butylsilatrans 77 scheint jedoch der Anteil des symmetrischen, triequatorial substituierten Isomers etwas größer zu sein.

Um eine weitergehende NMR-Untersuchung zu ermöglichen, sollte versucht werden, die Isomerengemische aufzutrennen. Als potentielle Methode bot sich angesichts der unterschiedlichen gaschromatographischen Retentionszeiten der Isomere von 3.7.10-Trimethylsilatranen[43]

(vgl.68) die präparative Gaschromatographie an.
In der Tat gelang es, mit Hilfe einer 2 m langen Gaschromatographie-Säule die Komponenten von kleineren Mengen der Isomerengemische von 76 und 77 getrennt aufzufangen. Da es gerade hier von großem Interesse war, Substanzverluste durch den Gebrauch der sonst üblichen Flammenionisationsdetektoren (FID), die bei der präparativen Gaschromatographie Verwendung finden, zu vermeiden, wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) in Verbindung mit Helium als Trägergas eingesetzt. Das Gaschromatogramm zeigte ein Diastereomerenverhältnis von 1:3. Wie aufgrund der publizierten Daten[43] erwartet, wurde als 1.Fraktion jeweils das symmetrische Isomer erhalten. Die vollständige Trennung konnte, wie weiter unten beschrieben, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie belegt werden. Im Fall des 3.7.10-Trimethylsilatrans(76) wies das symmetrische Diastereomer einen Schmelzpunkt von 64-65°C auf, während das asymmetrische Hauptisomer als öliger Film im Auffangrohr erhalten wurde. Dagegen wurden bei dem 3.7.10-Tri-t-butyl-silatran(77) beide Komponenten in kristalliner Form aufgefangen, wobei das symmetrische mit 150°C einen höheren Schmelzpunkt zeigte als das bei 129°C schmelzende asymmetrische Diastereomer.
Die auf diese Weise gewonnenen Mengen der reinen Isomere reichten aus, um ^{13}C-NMR-Spektren aufzunehmen. Aufgrund der langen Akkumulationszeiten wurde jedoch darauf verzichtet, auch das symmetrische Nebenisomer der Tri-t-butyl-Verbindung(77) ^{13}C-NMR-spektroskopisch zu vermessen. Die in Abb.20 gezeigten ^{13}C-NMR-Spektren der Isomere

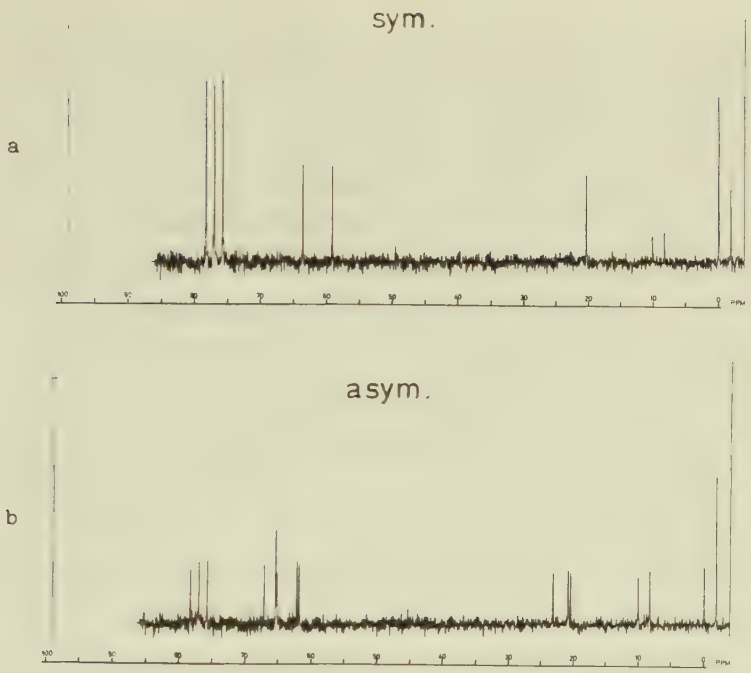
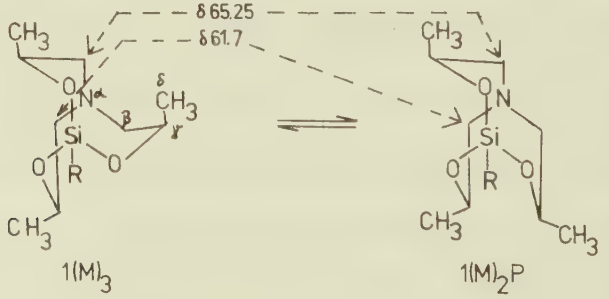


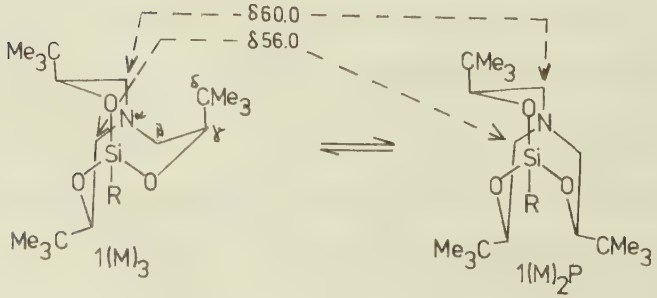
Abb.20 ^{13}C-NMR-Spektrum(25.2MHz) von a)76sym. u.b)76asym.

des 3.7.10-Trimethylsilatrans(76) dokumentieren die erzielte Trennung (vgl.auch das ^{13}C-NMR-Spektrum des entsprechenden Isomerengemisches in Abb.19a). Ferner spiegeln die Zahl und Intensitätsverteilung der ^{13}C-Resonanzen in eindrucksvoller Weise das Fehlen einer Symmetrie in dem einen und eine C_3-Symmetrie in dem anderen Isomer wieder. Diese Spektren sowie das ^{13}C-NMR-Spektrum des asymmetrischen Hauptisomers der Tri-t-butyl-Verbindung (77) bestätigen die in Tab.8 getroffene Zuordnung der Resonanzen.

Um herauszufinden, ob in den asymmetrischen Isomeren, wie von Voronkov und Mitarbeiter[84] für 3.7.10-Trimethyl-

und 3.7.10-Trifluormethylsilatrane postuliert, der eine Alkylrest tatsächlich eine Pseudoaxial-Stellung einnimmt, wurde versucht, die Größe des bereits in Abschnitt 3.2. diskutierten δ-Effektes zu ermitteln. Dies sollte durch Vergleich der Resonanzlagen der NCH_2-Kohlenstoffatome in den equatorial substituierten Silatranflügeln möglich sein. Da mit Hilfe von selektiven ^1H-Entkopplungen eine Zuordnung der Resonanzen von 76 und 77 bei 62.05 bzw. 58.75 zu den NCH_2-Gruppen der axial substituierten Silatranflügel wahrscheinlich gemacht werden konnte, ergeben sich zwischen den verbleibenden NCH_2-Resonanzen Verschiebundsdifferenzen von 3.55 bzw. 4.0 ppm. Wenn auch die Zuordnung dieser NCH_2-Resonanzen nicht eindeutig getroffen werden konnte, liegt es nahe, für die unterschiedlichen Resonanzlagen den sterischen Tieffeldverschiebungseffekt

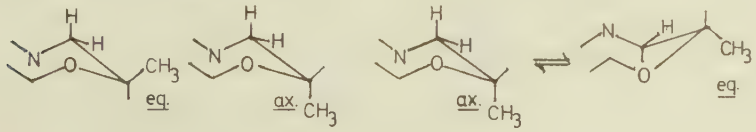




verantwortlich zu machen. Im Fall des 3.7.10-Trimethylsilatrans wird das Vorliegen dieses sterischen δ-Effektes durch die tieffeldverschobene Methylresonanz bei δ 23.0, die aufgrund der bereits erwähnten selektiven Entkopplung (s.S.64) der axialen Methylgruppe zuzuordnen ist, bestätigt. Obwohl man daher davon ausgehen darf, daß in den beiden asymmetrischen Isomeren die beobachteten Verschiebungsdifferenzen durch den sterischen δ-Effekt hervorgerufen werden, muß daraus nicht unbedingt gefolgert werden, daß ungestörte Axialstellungen der Methyl- und t-Butylgruppe vorliegen. So ist neben der ausschließlichen Axialstellung auch die im Schema illustrierte Möglichkeit eines Gleichgewichts zwischen der Propeller- und der "Antipropeller"-Konformation und ferner auch eine statische Deformation des axialsubstituierten Silatranflügels in Betracht zu ziehen.

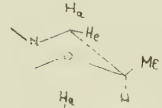
Potentielle Kriterien zur Unterscheidung dieser drei Alternativen wurden von der Analyse der ^{1}H-NMR-Spektren der reinen asymmetrischen Hauptisomere erwartet.

Von den getrennten Diastereomeren der Silatrane 76 und 77 konnten die ^{1}H-NMR-Spektren vollständig analysiert werden(Tab.9). Im Anschluß daran sind die entsprechenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der cis- und trans-2.6-Dimethyl- bzw. 2.3.6-Trimethyl-morpholine[88,89] aufgeführt, die sich wegen des analogen Aufbaus als Vergleichssubstanzen heranziehen lassen:

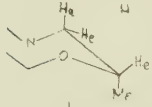


Tab.9 ^{1}H-NMR-Daten der Silatrane 76 und 77 sowie cis/trans-2.6-Dimethyl-und 2.3.6-Trimethylmorpholine (100 MHz) (sym.I, asym.II) $\Delta\nu/J$

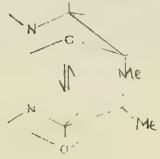
		H_A	H_B	OCH	CH_3	AB	AX	BX	$-^2J_{AB}$	$^3J_{AX}$	Ø	$^3J_{BX}$	Ø
76	I-3.7.10	2.18	2.79	3.85	1.17	5.0	15.2	27.9	12.1	11.0	160°	3.8	50.5°
	II-3(ax)	2.64	2.92	4.12	1.23	2.1	19.0	24.3	13.3	6.1	0°	6.3	112°
	II-7	2.28	3.00	3.90	1.18	5.9	14.7	23.1	12.3	11.0	160°	3.9	49°
	II-10	2.29	2.85	3.95	1.16	4.4	15.0	27.5	12.6	11.1	161°	4.0	47°
					CMe_3								
77	I-3.7.10	2.42	2.70	3.33	0.88	2.4	8.3	14.3	11.9	11.0	160°	4.4	41°
	II-3(ax)	2.72		3.63	0.89					7.2	58°	9.2	150°
	270 MHz	2.68	2.76	3.62		0.6	9.8	12.5	13.8	6.9	60°	9.5	151°
										6.7[a]	61°	9.8[a]	153°
	II-7	2.31	2.98	3.33	0.86	5.7	8.8	8.8	11.8	11.6	165°	4.0	47°
	270 MHz	2.31	2.98	3.33		5.7	8.8	8.5	11.8	11.6	165°	4.1	46°
	II-10	2.55	2.75	3.50	0.86	1.7	8.1	15.6	12.1	11.8	166°	4.8	35°
	270 MHz	2.50	2.74	3.94		2.0	8.4	17.2	12.3	11.8	166°	4.35	42°



	2.27	2.68	3.44	1.03	3.5	11.4	36.9	11.8	10.28		2.06	(Lit.88)
	2.26	2.55	3.42	1.03	2.4	11.3	44.1	12.1	10.31		1.97	



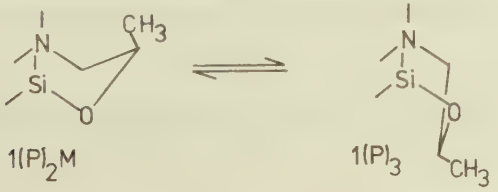
	2.69	3.12	3.98	1.33	3.5	31.5	53.8	12.2	1.6		4.1	(Lit.89)



	2.28	2.61	3.74	1.08	2.8	25.2	33.6	11.64	3.36		5.8	

[a] Rechnerische Korrektur nach H.Günther[13] (S.176)

Im Falle des axialsubstituierten Flügels des Tri-t-butylsilatrans(77) mußte wegen des kleinen $\Delta\nu/J$-Verhältnisses eine rechnerische Korrektur der Kopplungskonstanten $^3J_{AX}$ und $^3J_{BX}$ vorgenommen werden, da eine direkte Auswertung zu verfälschten Ergebnissen führt. Auffallend sind die großen Abweichungen der vicinalen Kopplungskonstanten gegenüber den der Morpholinderivate, die bei den equatorial um ca. 2 Hz, bei den axial substituierten Silatranen um ca. 2 bzw. 5 Hz größer sind als die analogen Morpholinverbindungen. Dieses Problem kann einerseits durch einem von 60° abweichenden Diederwinkel, was die noch später erörterte Möglichkeit zur Bestimmung des Torsionswinkels einschließt, erklärt werden. Andererseits muß die durch die koordinative Si-N-Bindung veränderte Geometrie des Moleküls und deren Einfluß auf die vicinale Kopplungskonstante in Betracht gezogen werden. Nicht zuletzt ist bei den methyl- bzw. t-butyl-axial-substituierten Halbringen eine Twistform zu diskutieren, die aus den sterischen Zwängen der Alkylreste resultiert. Der Vergleich der Kopplungskonstanten der axialsubstituierten Silatrane (J_{AX}=6.3 und J_{BX}=6.1 bzw. J_{AX}=6.7 und J_{BX}=9.8Hz) mit denen des im dynamischen Konformationswechsel stehenden trans-2.6-Dimethylmorpholins(J_{AX}=3.36 und J_{BX}=5.8Hz) läßt die schon erwähnte Möglichkeit eines analogen Gleichgewichts zwischen der Propeller- und "Antipropeller"-Konformation wahrscheinlich werden:



Weitere Informationen aus den ermittelten Kopplungskonstanten ergeben sich mit Hilfe der Karpusbeziehung. Voronkov und Mitarbeiter[66] berechneten 1981 den Diederwinkel der vicinalen Protonen aus der gemittelten Kopplungskonstanten ($^3J_{(AX)}=^3J_{AX'}$) für das AA'XX'-Spinsystem der Si-substituierten Silatrane in Lösung mit Hilfe einer modifizierten Karplusgleichung[66]:

$$J_{vic} = A + B\cos\phi + C\cos 2\phi \qquad A=+7,\ B=-1 \text{ u. } C=+5$$

Da durch Einführung elektronegativer Substituenten die vicinale Kopplungskonstante abnimmt, wurde der Einfluß der benachbarten elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatome durch folgende Beziehung[66] berücksichtigt:

$$J_{vic} = J^{o}_{vic}(1 - 0.07\Delta X)$$

Dabei bedeutet ΔX die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Heteroatom und dem Wasserstoff. Zudem wurden noch die unterschiedlichen Stellungen der vicinalen Protonen in trans- und gauche-Stellung durch die vereinfachte Beziehung $2J(\phi)=J(120+\phi)+J(120-\phi)$ berücksichtigt. Für den freibeweglichen Silatranflügel erhielten Voronkov und Mitarbeiter[66] einen Diederwinkel von 41°.
Altona und Mitarbeiter[67,68] entwickelten 1980 eine neue Kopplungskonstante-Torsionswinkelbeziehung, die eine empirische Verallgemeinerung der klassischen Karpusgleichung darstellt:

$$^3J(H,H) = P_1\cos^2\phi + P_2\cos\phi + P_3 + \sum\Delta X_i\left[P_4 + P_5\cos^2(\xi_i\phi + P_6|\Delta X_i|)\right]$$

Grundlegend wird in dieser Beziehung neben dem Einfluß der Elektronegativität auch die Orientierung der Substituenten durch den Faktor ξ_i mitberücksichtigt. Die sich aus dieser Gleichung ergebenden Winkelwerte sind in Tab.9 aufgeführt. Die axiale Methylgruppe des asymmetrischen Isomers des Silatrans 76 ergibt unter Berücksichtigung des sterischen Faktors ξ_i einen Winkel von 0^o bzw. 112^o für die cis- bzw. trans-ständigen Protonen. Daraus läßt sich eine statische Deformation des axialsubstituierten Silatranflügels bis zur planaren Konformation bzw. ein Schwingen desselben um den angegebenen Winkelwert (0^o) ableiten; für die wesentlich voluminösere axialständige t-Butylgruppe des Silatrans 77 lassen sich nach der rechnerischen Korrektur Winkel von 61^o bzw. 153^o ermitteln. Diese lassen sich derart interpretieren, daß der Flügel durch den sterischen Zwang der t-Butylgruppe "umklappt" und somit eine $1(P)_2M$-"Antipropeller"-Konformation resultieren würde. Auch hier ist ein dynamischer Konformationswechsel um den Winkel von 61^o nicht auszuschließen. Genauere Aufschlüsse könnte eine Röntgenstrukturanalyse der getrennten Diastereomeren liefern.

Die Diederwinkel der cis-ständigen Protonen der equatorial substituierten Flügel der Silatrane 76 und 77 bewegen sich zwischen 40 und 50^o.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der getrennten Diastereomere sind in Abb.21 wiedergegeben. Dabei ist bei triequatorialer Substitution (Abb.21a,c) ein einfaches ABX-Spinsystem zu beobachten, daß wegen des relativ großen $\Delta\nu/J$-Verhältnisses der AB-Protonen (5.0 bzw. 2.4 Hz) der direkten graphischen

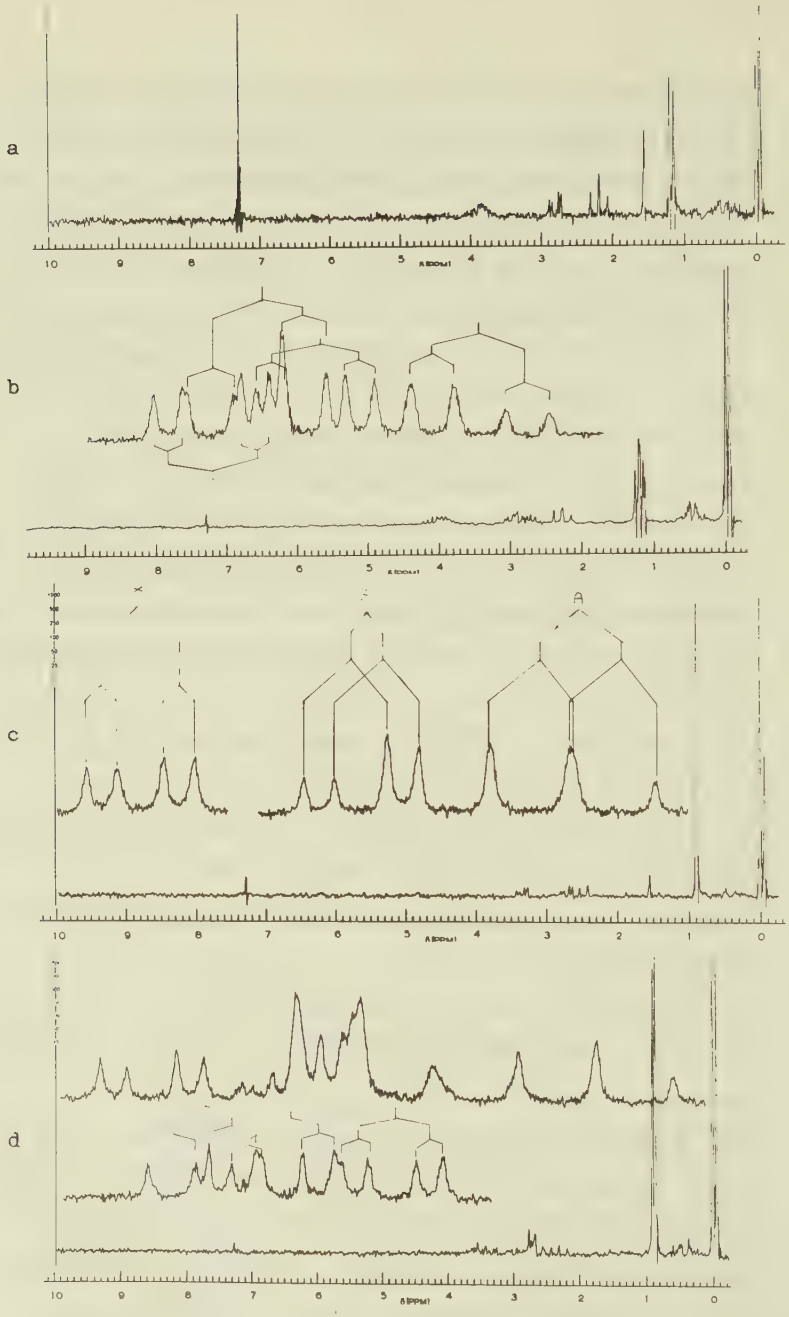


Abb.21 ^{1}H-NMR-Spektren(100MHz)von a)76sym.b)76asym.
c)77sym.d)77asym.

Analyse zugänglich war. Dabei fallen die Linien 2 und 3 (δ2.18 u.δ2.41) des ABX-Systems in beiden Fällen zusammen. Die asymmetrischen Isomere beider Silatrane (Abb.21b,d) sind zunächst erkennbar an der höheren Multiplizität der Alkylresonanzen (δ1.2 u.δ0.94), während sich die ABX-Systeme der einzelnen Flügel, wie die Dehnung verdeutlicht, überlagern. Um eine bessere Analyse zu gewährleisten, wurden bei dem Silatran 77 270 MHz-Spektren aufgenommen (siehe Tab.9).

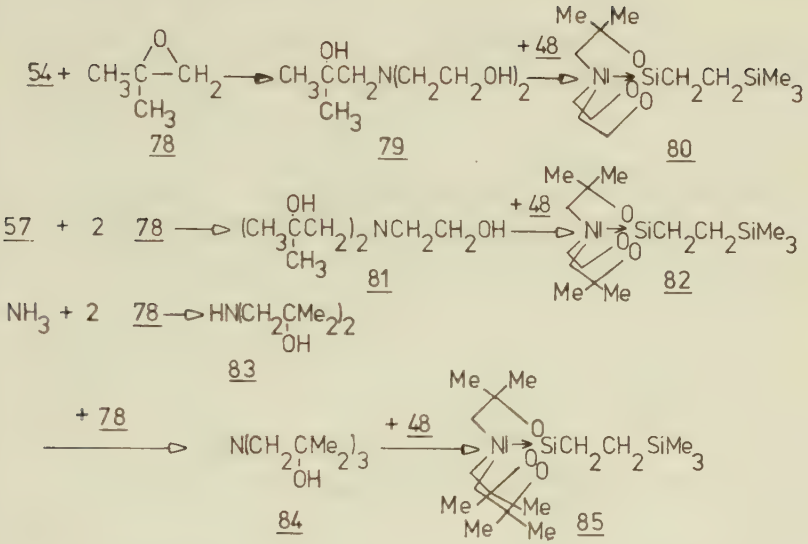
3.4. 3.3'-Di-,3.3'-7.7'-Tetra- und 3.3'-7.7'-10.10'-Hexamethylsubstituierte Silatrane

In den vorangehenden Kapiteln wurden jeweils Einfachsubstitutionen der Silatranhalbringe in 3-, 7- bzw. 10-Stellung durchgeführt und die daraus resultierenden Isomere untersucht. Hier sollte eine weitergehende Substitution am selben C-Atom in Angriff genommen werden, so daß geminalständige Methylgruppen entstehen.
Die bisherige Einführung von Substituenten bewirkte im Fall der Mono- und Trialkylderivate eine weitgehende Fixierung des betreffenden Silatranhalbrings, was auf die bevorzugte Äquatorialstellung der Substituenten zurückzuführen ist. Da bei geminalständigen Resten sowohl die Äquatorial- als auch die Axialstellung eingenommen wird, ist in Analogie zu den unsubstituierten Silatranen keine Fixierung der Halbringe zu erwarten. Durch fehlende Asymmetriezentren im Silatrangerüst wird das Isomerenproblem einschließlich der helicalen Chiralität

umgangen. In der Literatur sind 3-,7- bzw. 10-geminal-dimethylsubstituierte Silatrane noch nicht beschrieben, jedoch stellten Schleppnick und Gutsche[56,73] bereits die analogen 3.3'-dimethyl- und 3.3'-7.7'-tetramethylsubstituierten Boratrane her. Erwähnenswert ist, daß sich nach der bis dahin üblichen Synthese[70] aus Borsäure und dem entsprechenden Amin keine Boratrane, sondern lediglich acyclische Borsäureester gewinnen ließen. Erst mit dem n-Butylester der Borsäure gelangte man zum bicyclischen Produkt.

Die Darstellung des bereits bekannten[56,73] 2-Methyl-propanol-2-diethanolamins(79) und Bis-(2-methyl-propanol-2)-ethanolamins(81) wurden ohne Lösungsmittel direkt durch Erhitzen von 1.2-Epoxy-2-methyl-propan(78) und Mono- bzw. Diethanolamin in hoher Ausbeute hergestellt, während das bislang noch nicht beschriebene Tri-(2-methyl-propanol-2)-amin(84) über das sekundäre Amin(83) als Zwischenprodukt aus Ammoniak und dem Epoxid 78 erhalten werden konnte, was durch Massen-, IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum belegt wurde. Die "Hochtemperatur"- Umesterung mit dem Silan 48 ergab in allen drei Fällen kristalline Produkte, die aus Lösungsmitteln kristallisierbar sowie bei reduziertem Druck sublimierbar waren. Das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-dimethyl-silatran (80) bildetete lange, weiße Nadeln aus, während das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-tetramethyl-silatran(82) prismatische, scharfkantige Kriställchen ergab. Das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-10.10'-hexamethyl-silatran(85) lieferte spitzzulaufende, teil-

weise zackige Kristalle.



Die ^{1}H-NMR-Spektren der Aminbasen 79 und 81 zeigen bei δ2.8 und δ3.6 die zu einem Triplett vereinfachten Signale der dem Stickstoff und Sauerstoff benachbarten Methylenprotonen mit einem AA'XX'-Spinsystem, während mit steigender Zahl der Substituenten diese Multipletts immer mehr zugunsten des Singuletts der magnetisch äquivalenten CH_2N-Protonen bei δ 2.7 abnehmen, was sehr deutlich wird, wenn man die Spektren der Basen 64, 66 und 69 hintereinander betrachtet. Bei dem Tri-(2-methyl-propanol-2)-amin (69) sind die Multipletts vollkommen verschwunden, und das Spektrum setzt sich nur aus drei in Richtung hohem Feld an Intensität zunehmenden Singuletts, nämlich dem

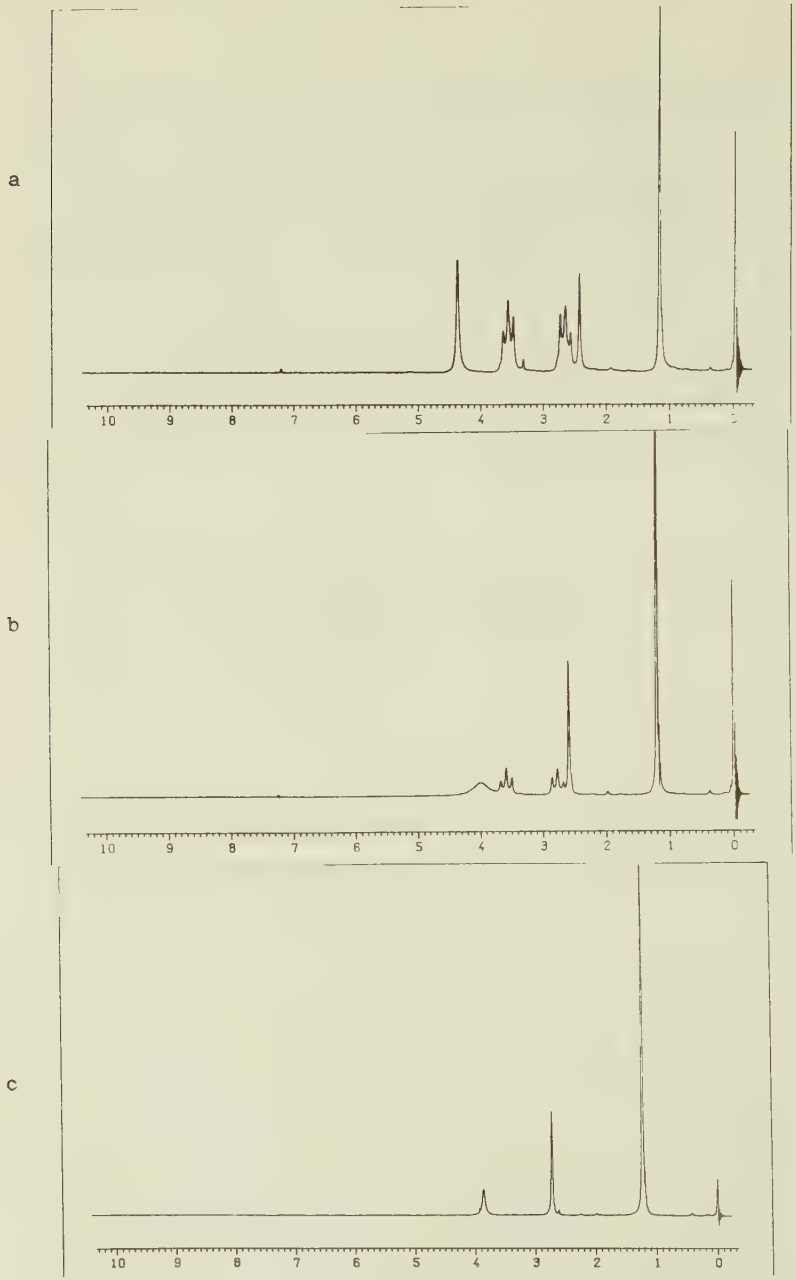


Abb.22 ^{1}H-NMR-Spektrum von a)79 , b) 81 und c) 84

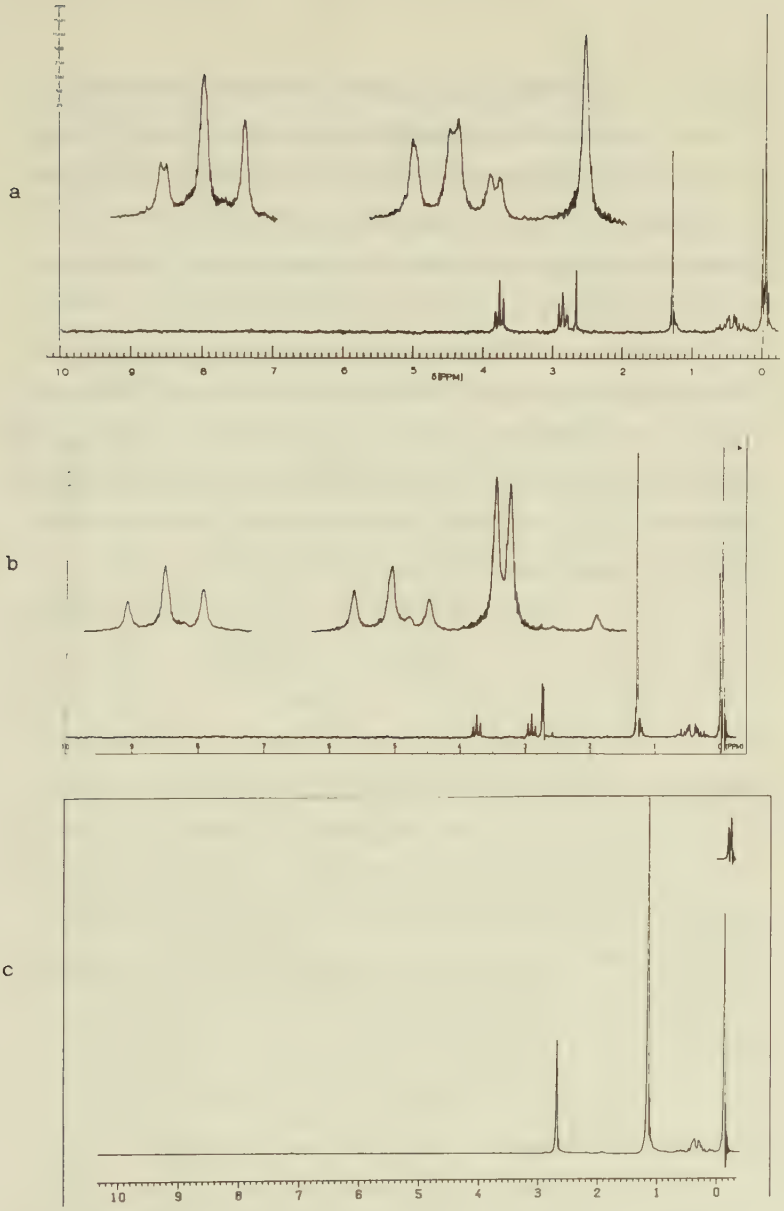
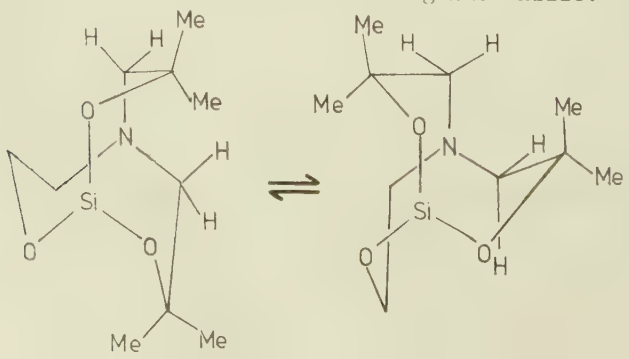


Abb.23 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 80 , b) 82 u. c) 85

der OH-, CH_2N- und CH_3-Protonen, zusammen. Einen ähnlichen Effekt haben wir auch bei den Silatranen 80, 82 und 85, nur muß berücksichtigt werden, daß aufgrund des Silatranbicyclus die Ringmethylenprotonen nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Das kommt schon bei dem geminaldimethylsubstituierten Silatran 80 darin zum Ausdruck, daß die sonst gut ausgebildeten Tripletts bei δ2.9 und δ 3.8 der CH_2N- und CH_2O-Protonen hier Unregelmäßigkeiten aufweisen, wie die Dehnung verdeutlicht. Aber dennoch zeigen diese Tripletts, die auch beim Silatran 82 vorhanden sind, daß hier eine dynamische Beweglichkeit auch der substituierten Flügel im Gegensatz zu den 3.7.10-substituierten Silatranen vorliegen muß. Daß die Tripletts hier kleine "Störungen" aufweisen, liegt an dem Einfluß der geminalen Methylprotonen auf die OCH_2CH_2N-Protonen, die dann kein reines AA'XX'-System, sondern annähernd ein ABXY-Spinsystem darstellen. Einen umgekehrten Effekt haben wir bei dem tetrasubstituierten Silatran 82, wo die sonst magnetisch äquivalenten CH_2N-Protonen der substituierten Flügel durch die Nachbarschaft der OCH_2-CH_2N-Protonen zum einen und der geminal stehenden Methylgruppen zum anderen zu einem AB-Spinsystem entarten. Das wird besonders deutlich durch folgende Skizze:

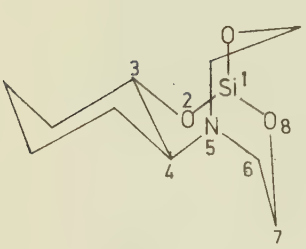


Das Spektrum des Silatrans 82 (Abb.23b) zeigt bei δ2.73 ein Dublett, dessen Dehnung aber noch deutlich zwei weitere Linien erkennen läßt, aus deren Abstand sich eine geminale Kopplungskonstante von 13.2 Hz ergibt. Die tieffeldverschobene äußere Linie dieses AB-Spinsystems liegt zwischen dem Triplett der CH_2N-Protonen des unsubstituierten Flügels. Das Silatran 85 (Abb.23c) zeigt aufgrund der magnetischen Äquivalenz der CH_2N-Protonen nur ein Singulett bei δ2.7 neben dem großen Singulett der Methylprotonen (δ1.2) und der $SiCH_2CH_2$-Resonanz mit einem AA'BB'-Spinsystem (δ0.3) und stellt das bisher einfachste Protonenspektrum eines Silatrans dar.

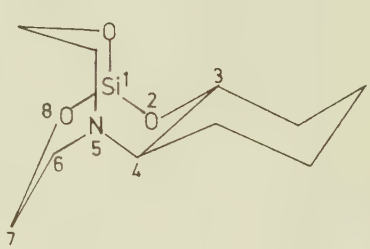
3.5. 3.4-Tetramethylen- und 3.4-6.7-Bis-(tetramethylen)-silatrane

Eine interessante Erweiterung der C-Substitution des Silatranhalbringes stellt die Alkylierung der zum Stickstoffatom benachbarten Methylengruppe dar. In diesem Falle liegen dann zwei bzw. bei der Tetrasubstitution vier Asymmetriezentren vor, so daß dann unter Berücksichtigung der helicalen Chiralität $2^3=8$ bzw. $2^5=32$ Stereoisomere entstehen sollten. Eine wesentliche Vereinfachung konnte hier in der Weise erreicht werden, daß die Asymmetriezentren am C-3- und C-4- bzw. C-6- und C-7-Atom durch Tetramethylenbrücken verknüpft wurden. Der daraus gebildete Cyclohexanring dürfte erfahrungsgemäß in der

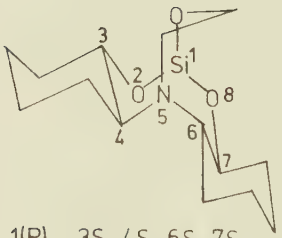
energieärmeren Sesselkonformation vorliegen. Aus diesem Grunde reduziert sich die Zahl der Isomere auf zwei bzw. sechs:



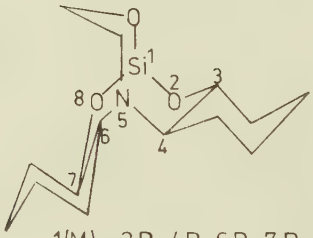
$1(P)_3$ 3S, 4S



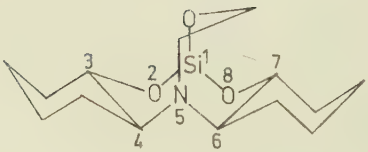
$1(M)_3$ 3R, 4R



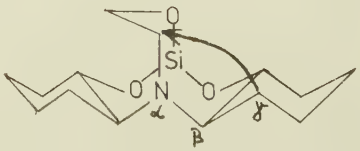
$1(P)_3$ 3S, 4S, 6S, 7S



$1(M)_3$ 3R, 4R, 6R, 7R

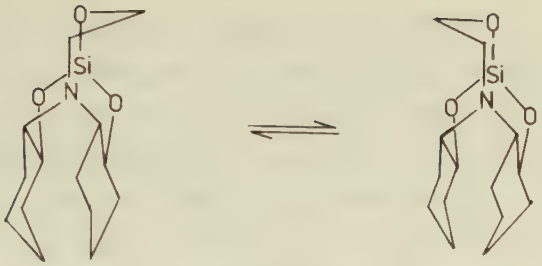


$1(P)_2$ M



3S, 4S, 6R, 7R

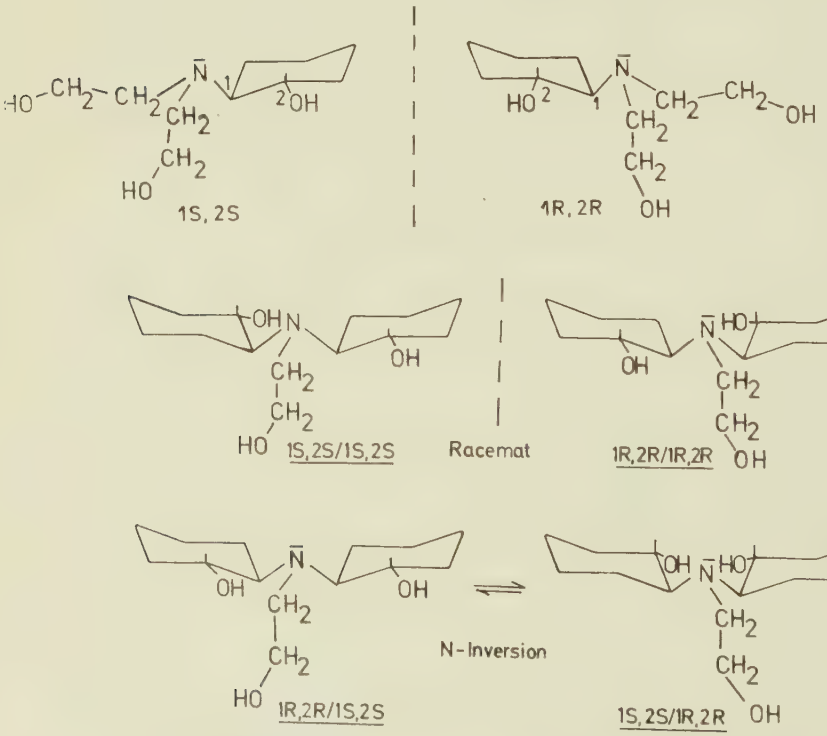
1 P $(M)_2$



$1(P)_2M$ - 3R, 4R, 6S, 7S - $1P(M)_2$

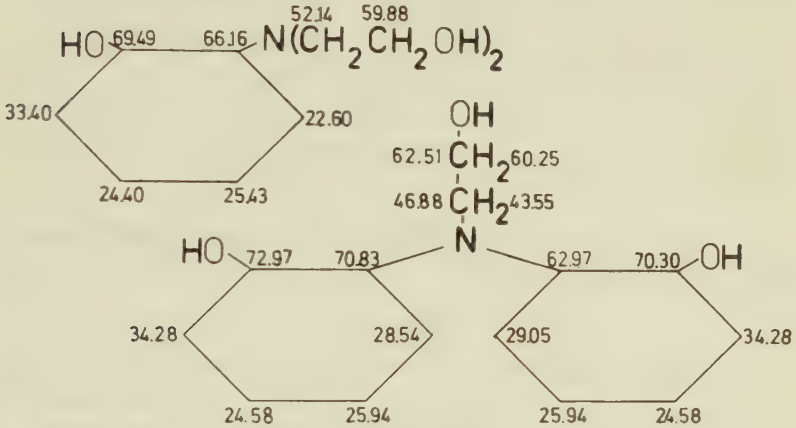
Das disubstituierte Produkt ergibt nur ein Enantiomerenpaar, während das tetrasubstituierte drei mögliche Diastereomere liefert. Da zwei Flügel substituiert sind, besteht eine direkte Analogie zu den dialkylsubstituierten Silatranen (Abschn.3.2.), jedoch muß die Bildung der 3R, 4R, 6S, 7S-Konformation wegen der sterischen Hinderung durch die eng benachbarten Cyclohexanringe in Frage gestellt werden. Bemerkenswert ist, daß die beiden letzten Diastereomeren die bislang bei Silatranen noch nicht beobachtete statische Antipropeller-Konformation aufweisen, deren Zustandekommen zum Unterschied zur dynamischen Antipropeller-Konformation (Abschn.3.3.) nicht auf sterische Zwänge der Alkylgruppen, sondern auf die Fixierung des Atranhalbringes im Cyclohexanring zurückzuführen ist.
Die aus diesen Formen resultierenden Enantiomere $1(P)_2M$ und $1P(M)_2$ unterscheiden sich lediglich durch die Orientierung des unsubstituierten Atranhalbringes, der nach Untersuchungen von Voronkov und Mitarbeitern[45] in Lösung einem raschen Konformationswechsel unterliegt.
Das zur Silatrandarstellung benötigte Cyclohexanoldi-

ethanolamin(87) wurde nach Mousseron und Granger[46] direkt aus Cyclohexenoxid und Diethanolamin hergestellt, während das Dicyclohexanolethanolamin(89) noch nicht beschrieben wurde. Es war aus Ethanolamin und Cyclohexenoxid zugänglich, und die Strukturbestätigung ergab sich aus Elementaranalyse und ^{13}C-Spektrum. Da zwei bzw. vier Asymmetriezentren vorhanden sind, lassen sich unter der Annahme, daß der Cyclohexanring in der Sesselform äquatorial substituiert ist, folgende Isomere formulieren:



Das Cyclohexanoldiethanolamin(87) liegt als Enantiomerenpaar (RR bzw. SS) vor, während beim Dicyclohexanolethanolamin(89) ein Enantiomerenpaar und zwei meso-Formen

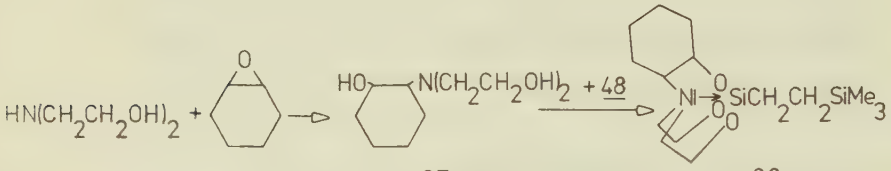
(RR,SS und SS,RR) existieren, die sich aber durch N-Inversion ineinander umwandeln. Da die ^{1}H-NMR-Spektren dieser Amine durch die zahlreichen Methylenprotonen zu starken Überlagerungen führen, wurden sie nur ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht:



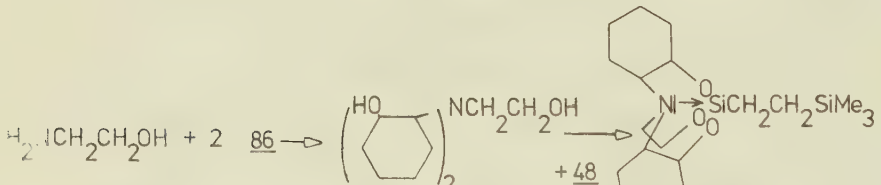
Die Intensitäten der ^{13}C-Signale des Amins 89 zeigen, daß die Diastereomere im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die Zuordnung konnte sowohl durch Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten von 2-N,N'-Dimethylaminocyclohexanol[90] als auch durch selektive Entkopplung getroffen werden, kann aber bezüglich der Tetramethylen-C-Atome als noch nicht endgültig gesichert gelten.

Durch nachfolgende Hochtemperatur- Umesterung der Amine 87 und 89 mit dem Silan 48 ergaben sich das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-tetramethylen-silatran (88) und das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-6.7-bis-

(tetramethylen)-silatran(90) in analysenreiner Form als nadelförmige Kriställchen.



54 86 87 88

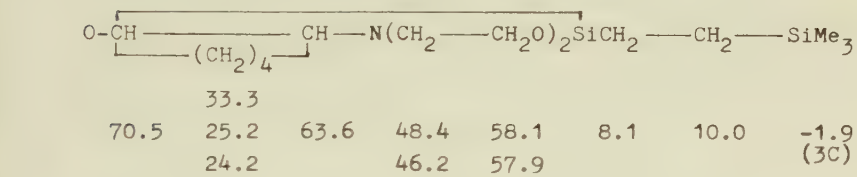


57 89 90

Das Silatran 88 zeigte im Gaschromatogramm erwartungsgemäß nur einen Peak, während Silatran 90 zwei Peaks mit fast gleicher Intensität lieferte, was darauf hinweist, daß die 3R,4R,6S,7S-Konformation aufgrund der sterischen Hinderung nicht gebildet wurde, da in Analogie zu den 3.7-dialkylsubstituierten Silatranen (Abschn.3.2.) drei Peaks im Verhältnis 2:1:1 erkennbar sein müßten. Durch präparative gaschromatographische Trennung bei 260°C gelang es, zwei Produkte mit einem Schmelzpunkt von 103°C und 127°C unzersetzt zu isolieren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der im Gaschromatogramm als zweiter Peak erscheinenden Komponente des Silatrans 90 (Abb.24c) zeigt in dem Verschiebungsbereich der Gerüstmethylenprotonen zwei regelmäßige Tripletts (AA'XX'-Spinsystem) des unsubstituierten Atran-

halbringes, die auf die im zeitlichen Mittel spiegelsymmetrische 3S,4S,6R,7R-Antipropeller-Konformation schließen lassen; das ^{13}C-NMR-Spektrum (Tab.10) bestätigt, daß nur ein Diastereomeres vorliegt und somit die gleichzeitige Bildung der sterisch gehinderten 3R,4R,-6S,7S-Konformation auszuschließen ist. Außerdem kann

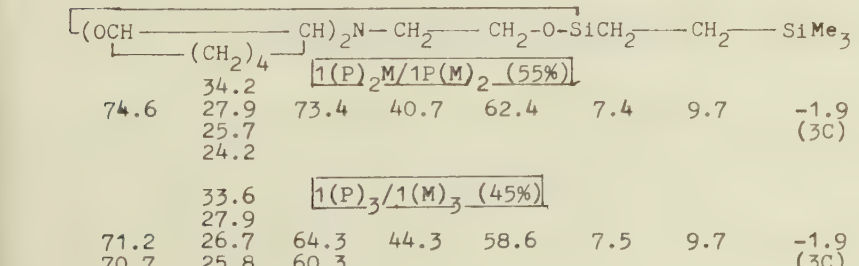
Tab.10: ^{13}C-chemische Verschiebungen des Silatrans 88



	33.3						
70.5	25.2	63.6	48.4	58.1	8.1	10.0	-1.9
	24.2		46.2	57.9			(3C)

die Hochfeldverschiebung (Tab.11) des NCH_2-Kohlenstoffatoms (δ40.7) des durch das benachbarte Cyclohexanring-C-Atom bedingten sterischen γ-Effekts (s.S.96) als sicherer Hinweis für die 3S,4S,6R,7R-Struktur gelten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.24b) des aus der gaschromatographischen Trennung resultierenden ersten Peaks zeigt bei δ 2.7 und δ 3.8 unregelmäßige Multipletts, da durch die unter-

Tab.11: ^{13}C-chemische Verschiebungen des Silatrans 90



		1(P)$_2$M/1P(M)$_2$ (55%)					
	34.2						
74.6	27.9	73.4	40.7	62.4	7.4	9.7	-1.9
	25.7						(3C)
	24.2						
		1(P)$_3$/1(M)$_3$ (45%)					
	33.6						
	27.9						
71.2	26.7	64.3	44.3	58.6	7.5	9.7	-1.9
70.7	25.8	60.3					(3C)
	25.3						
	24.2						

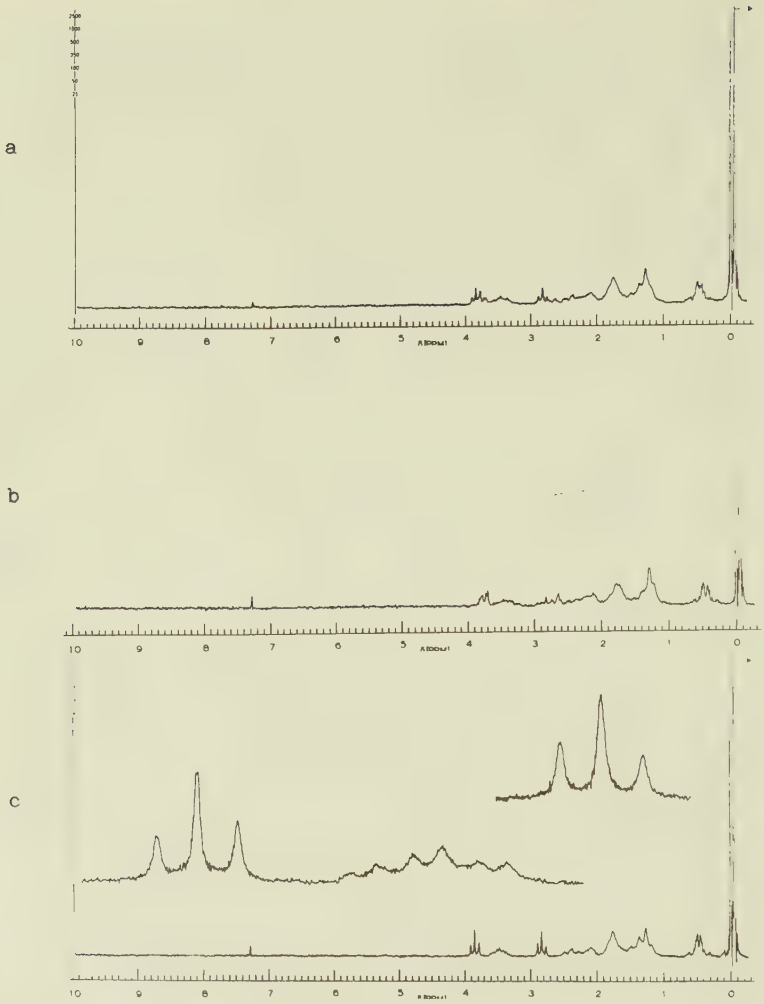


Abb.24 ^{1}H-NMR-Spektrum von a) 90 (Gemisch), b)$1(P)_3/1(M)_3$ (100MHz) und c) $1(P)_2M/1P(M)_2$

schiedliche Orientierung der benachbarten Cyclohexanringe bedingt die Gerüstmethylenprotonen analog denen des 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3' - dimethyl- silatrans(80) (s.S.93) entarten, und somit auf die 3S,4S,6S,7S-

bzw. 3R,4R,6R,7R-Konformation ($1(P)_3$ bzw. $1(M)_3$) hinweisen. Das steht auch in Übereinstimmung mit dem höheren Schmelzpunkt der 3S,4S,6R,7R-Struktur, die eine größere Symmetrie gegenüber der Propeller-Form ($1(P)_3$ bzw. $1(M)_3$) aufweist. In dieser Hinsicht stellen die in der Literatur bislang noch unbekannten 3.4-6.7-bis-(tetramethylen)-substituierten Silatrane eine wesentliche Erweiterung in der Stereochemie der 2.8.9-Trioxa--5-aza-1-sila-bicyclo-(3.3.3)-undecane dar und zeigen, daß die von Voronkov und Mitarbeitern[36] aus energetischen Gründen ausgeschlossene Antipropeller-Konformation in dieser Weise realisiert werden kann.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät SMP-20 der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli) im offenen Röhrchen bestimmt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: 60 MHz A-60 A der Firma Varian, 80 MHz WP-80 der Firma Bruker und 100 MHz XL-100 der Firma Varian. Bei allen Aufnahmen diente Tetramethylsilan als innerer Standard und als Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben, Deuterochloroform.

Für die massenspektrometrischen Analysen stand ein Gerät der Firma Varian MAT - 5 , erforderlichenfalls gekoppelt mit einem Gaschromatographen HP-5750 der Firma Hewlett-Packard, zur Verfügung.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer F 521 der Firma Perkin-Elmer gemessen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem HP 5710 A der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Als stationäre Phase diente Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb 80-100 mesh.

Die elementaranalytischen Bestimmungen wurden im Laboratorium der Firma A.Bernhardt, Engelskirchen, bzw. im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

1-[3-(Amino)-propyl]-silatran(3) (Ausgangsverbindung)

44.3 g(0.2 Mol) 3-(Amino)-propyl-triethoxysilan(Fa. ALDRICH) wurden mit 29.8 g (0.2 Mol) Triethanolamin und einer Spatelspitze KOH in 150 ml Benzol im Ölbad zum Sieden erhitzt, und bei 67-80°C wurde das entstehende Ethanol azeotrop abdestilliert. Nach Erkalten wurde Pentan zugegeben und nach Stehen im Kühlschrank über Nacht fielen weiße Kristalle aus. Fp.87-88°C (Lit.[12] 87.2-87.9°C) Ausb.42.3 g (91%) (Lit.[12] 95%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.4(m;2H,CH_2Si), 1.5(m;4H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$ u. NH_2), 2.63(t,J=7.0Hz;2H,CH_2N), 2.82(t,J=5.9Hz;6H,CH_2N), 3.78(t,J=5.9Hz;6H,CH_2OSi).

1-[3-(N-Cyanoethyl)-aminopropyl]-silatran(5)

Die Reaktion verlief ohne Mitwirkung eine Katalysators. 4.7 g(0.02 Mol) 1-[3-(Amino)-propyl]-silatran(3) wurden in 150 ml Ethanol gelöst. Dann wurden 1.1g (0.02 Mol) Acrylnitril so zugetropft, daß die Temperatur 30°C nicht überschritt. Nach 24 h wurde noch 100 ml Hexan zugegeben,und nach 2 tägigem Stehen im Kühlschrank fielen beigefarbene, plättchenförmige Kristalle aus. Fp.107°C Ausb. 5.9 g (96%)

$C_{12}H_{23}N_2O_3Si$	Ber.	C 50.50%	H 8.12%	N 14.73%
(285.43)	Gef.	C 50.33%	H 8.16%	N 14.66%

MS (70 eV): m/e=285(4%,M^+), 258(2%,M-HCN), 202(71%, $N(CH_2CH_2O)_3SiCH_2CH_2^+$), 174(100%, $N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 118(92%).

IR(KBr):3300(NH), 2920(CH_2), 2240(CN), 1460(CH_2), 1120(C-O),1050(C-C), 1016(Si-O), 914(C-N), 615 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.38(m;2H,$SiCH_2$), 1.55(m;3H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$,NH), 2.49("t","J"=6.7Hz;2H,CH_2CN), 2.62(t,J=7.1Hz;2H,$SiCH_2\underline{CH_2}$--$\underline{CH_2}NH$), 2.82(t,J=6.0Hz;6H,CH_2N), 2.93("t","J"=6.7Hz;2H, $NHC\underline{H_2}CH_2CN$), 3.77(t,J=6.0Hz;6H,CH_2OSi).

Herstellung der Schiff'schen Basen des 1-(3-Amino-propyl)-silatrans(3)

Bei diesen Ansätzen wurden das Aminopropylsilatran(3) und der betreffende Aldehyd im Molverhältnis 1.2 : 1 in Toluol gelöst und in einer Wasserabscheideapparatur in Gegenwart von katalytischen Mengen von p-Toluolsulfonsäure das Wasser azeotrop entfernt. Für 0.04 Mol des Aminopropylsilatrans wurden 10 ml Toluol eingesetzt und die berechnete Menge Wasser abdestilliert. Die Schiff'schen Basen wurden dann nach Umkristallisation aus Essigester in bis zu 95%iger Ausbeute als kristalline Produkte erhalten. Bis auf die Silatrane des Benzaldehyds und des 2.3.4-Trimethoxybenzaldehyds waren die Produkte farbig.

1-[3-(Benzalamino)-propyl]-silatran(12)

Fp. 98°C,farblose Kristalle Ausb. 11.8 g(92%)

$C_{16}H_{24}N_2O_3Si$	Ber.	C 59.97%	H 7.55%	N 8.74%
(320.46)	Gef.	C 59.67%	H 7.52%	N 8.70%

MS (70 eV): m/e=320(3%,M^+), 243(13%,M-C_6H_5),
174(100%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 130(4%,$N(CH_2CH_2O)_2Si^+$).

IR(KBr):3010(Ar), 2910(CH_2), 1640(HC=N), 1450(CH_2),
1130(C-O), 1050(C-C), 1020(Si-O),913 (C-N),
770(Ar), 620 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): =0.43(m;2H,$SiCH_2$), 1.81(m;2H,$SiCH_2C\underline{H}_2CH_2$),
2.78(t,J=5.8Hz;6H, CH_2N), 3.62(dt,J=1bzw.7.1Hz;2H,=NCH_2),
3.76(t,J=5.8Hz;6H,CH_2OSi), 7.39(m;3H,m-u. p-H),
7.72(m;2H,o-H), 8.27(t,J=1Hz;1H,N=CH).

1-[3-(4-Methoxybenzalamino)-propyl]-silatran(13)

E.Lukevics und Mitarbeiter[10] setzten statt Toluol Benzol ein und führten die Reaktion ohne Katalysator durch und erhielten dabei eine Ausbeute von nur 45%.
Ausb. 11 g (79%), farblose Kristalle
Fp. 129°C (Lit.[10] 120°C)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): =0.42(m;2H,$SiCH_2$),1.78(m;2H,$CH_2C\underline{H}_2CH_2$),
2.78(t,J=5.9Hz;6H,CH_2N), 3.57(dt,J=1bzw.7.1Hz;=NCH_2),
3.75(t,J=5.9Hz;6H,CH_2OSi),3.83(s;3H,OCH_3),
6.91("d","J"=9Hz;2H,m-H), 7.66("d","J"=9Hz;2H,o-H),
8.19(t,J=1Hz;1H,N=CH).

1-[3-(2.3.4-Trimethoxybenzalamino)-propyl]-silatran(14)

Fp.151-2°C, farblose Kristalle Ausb. 15.6g (95%)

$C_{19}H_{30}N_2O_6Si$	Ber.	C 55.59%	H 7.37%	N 6.82%
(410.54)	Gef.	C 55.53%	H 7.39%	N 6.78%

MS (70 eV): m/e=410(9%,M^+), 395(3%,M-CH_3),
243(6%,M-$C_6H_2(OMe)_3$),174(95%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$),
118(100%).

IR(KBr):3010(Ar), 2920(CH_2), 2830(-O-CH_3), 1630(HC=N),
1460(CH_2), 1120(C-O), 1050(C-C), 1020(Si-O),
910(C-N), 820(Ar), 620 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.43(m;2H,$SiCH_2$), 1.78(m;2H,$SiCH_2\underline{CH_2}CH_2$),
2.80(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,CH_2N), 3.60(dt,$\underline{J}$=1bzw.7.1Hz;2H,NCH_2),
3.76(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,CH_2OSi), 3.89(s;6H,OCH_3), 3.92(s;3H,
OCH_3), 6.70(d,$\underline{J}$=8.6Hz;1H,5-H), 7.69(d,$\underline{J}$=8.6Hz;1H,H-6),
8.52(t,$\underline{J}$=1Hz;1H,N=CH).

1-[3-(4-Dimethylaminobenzalamino)-propyl]-silatran(15)

Fp.152-4°C, gelbe Kristalle Ausb. 12.5g (86%)

$C_{18}H_{29}N_3O_3Si$	Ber.	C 59.47%	H 8.04%	N 11.56%
(363.53)	Gef.	C 59.46%	H 8.04%	N 11.58%

MS (70 eV): m/e=363(9%,M^+), 203(11%,M-(CHNCH$C_6H_4NMe_2$)),
174(97%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 118(100%).

IR(KBr): 2920(CH_2), 2820(N-CH_3), 1635(HC=N), 1520(Ar),
1445(CH_2), 1120(C-O), 1050(C-C), 1020(Si-O),
910(C-N), 810(Ar), 620 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.42(m;2H,$SiCH_2$), 1.76(m;2H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$),
2.76(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,CH_2N), 2.99(s;6H,$N(CH_3)_2$), 3.54(dt,
$\underline{J}$=1 bzw. 7.2Hz,2H,=NCH_2),3.74(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,CH_2OSi),
6.68("d","$\underline{J}$"=9Hz;2H,3-H,5-H), 7.59("d","$\underline{J}$"=9Hz;2H,2-H,6-H),
8.14(t,$\underline{J}$=1 Hz;1H,N=CH).

1-[3-(Furfuralamino)-propyl]-silatran(16)

Fp.118-20°C, braune Kristalle Ausb. 11.0 g (89%)

$C_{14}H_{22}N_2O_4Si$ Ber. C 54.17% H 7.14% N 9.02%
(310.43) Gef. C 54.22% H 7.14% N 9.00%

MS (70 eV): m/e=310(4%,M^+), 174(100%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$),
118(32%), 74(12%).

IR(KBr):3110(Ar), 2940(CH_2), 1640(HC=N), 1485(CH_2),
1130(C-O), 1050(C-C), 1020(Si-O), 630cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.40(m;2H,$SiCH_2$), 1.80(m;2H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$),
2.79(t,J=6.0Hz;6H,CH_2N), 3.58(dt,J=1 bzw. 7.1 Hz;2H,
$=NCH_2$), 3.75(t,J=6.0Hz;6H,CH_2OSi), 6.46(dd,J=1.8bzw.3.4Hz;
1H,3-H), 6.70(dd,J=0.7bzw.3.4Hz;1H,4-H), 7.49(dd,J=0.7
bzw.1.8Hz;1H,2-H), 8.08(t,J=1Hz;1H,N=CH).

1-[3-(3-Indoylidenamino)-propyl]-silatran(17)

Fp.156°C, gelbe Kristalle Ausb. 12.5 g (87%)

$C_{18}H_{25}N_3O_3Si$ Ber. C 60.14% H 7.01% N 11.69%
(359.50) Gef. C 59.65% H 7.04% N 11.60%

MS (70 eV) m/e:359(<1%,M^+), 174(100%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$)
118(81%).

IR(KBr):3230(NH), 2940(CH_2), 2870(CH_2), 1640(HC=N),
1530(Ar), 1450(CH_2), 1130(C-O), 1050(C-C),
1020(Si-O), 910(C-N), 750(Ar), 610 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.48(m;2H,$SiCH_2$), 1.81(m;2H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$), 2.71(t,$\underline{J}$=5.8Hz;6H,CH_2N), 3.57(dt,$\underline{J}$=1 bzw. 7.2Hz;2H, $=NCH_2$), 3.72(t,$\underline{J}$=5.8Hz;6H,CH_2OSi), 7.0-7.5(m;4H,5-H, 6-H,7-H,NH), 7.44(s;1H,2-H), 8.21(m;1H,4-H), 8.34(t, $\underline{J}$=1Hz;1H,N=CH).

1-[2-(Ethoxy)-ethyl]-silatran(29)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

10.1 g (0.14 Mol) Vinylethylether wurden in 150 ml Benzol gelöst, 10 mg BESP-Katalysator[24,48] und 22.25 g (0.14 Mol) Triethoxysilan zugegeben. Die Reaktion wurde in einem 200 ml Stahlautoklaven bei 20 atm Druck aus der N_2-Bombe und bei 120°C durchgeführt. Nach 2 d war die Umsetzung beendet und das 2-Ethoxyethyl-triethoxy-silan(26) konnte in 73%iger Ausbeute (24 g) nach fraktionierter Destillation bei 98°C und 15 Torr erhalten werden. (Lit.[49,59] 125°C/41 Torr)

2. Umsetzung mit T r i e t h a n o l a m i n

5.3 g (0.02 Mol) 2-Ethoxyethyl-triethoxy-silan(26) und 3.3 g (0.2 Mol) Triethanolamin wurden in 20 ml abs. Benzol mit einer Spatelspitze KOH azeotrop destilliert, bis ein konstanter Siedepunkt von 80°C erreicht worden ist. Nach Abkühlen des Reaktions-gemisches wurden 20 ml Pentan zugegeben und nach Stehen im Kühlschrank fielen plättchenförmige Kristalle aus. Umkristallisiert wurde aus Essigester/ Pentan (5 : 1) . Fp.139-40°C Ausb. 4.7 g (85%)

$C_{10}H_{21}NO_4Si$ (247.39) Ber. C 48.56% H 8.56% N 5.66%
Gef. C 48.39% H 8.45% N 5.75%

MS (70 eV): m/e=247(1%,M^+), 218(1%,$M-C_2H_5$), 174(100%, $N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 130 (11%,$N(CH_2CH_2O)_2Si^+$).

IR(KBr):2980(CH_2), 1450(CH_2), 1120(C-O), 1090(CH_2-O-CH_2), 1060(C-C), 1020(Si-O), 910(C-N), 630 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): =0.87(m;2H,CH_2Si), 1.17(t,J=7.1Hz;3H, $OCH_2\underline{CH_3}$), 2.82(t,J=6.0Hz;6H,CH_2N), 3.46(q,J=7.1Hz; 2H, $O\underline{CH_2}CH_3$), 3.57(m;2H,$CH_2\underline{CH_2}O$), 3.77(t,J=6.0Hz;6H, CH_2OSi).

1-[2-(1-Cyclohexen-4-yl)-ethyl]-silatran(30)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

14.6 g (0.14 Mol) 4-Vinyl-cyclohexen-1 (24) wurden in 150 ml abs. Benzol gelöst, 10 mg BESP-Katalysator und 22.2 g (0.14 Mol) Triethoxysilan(19) zugegeben und im Stahlautoklaven 2 Tage auf 120°C erhitzt. Nach Einengen des Gemisches am Rotationsverdampfer konnte durch fraktionierte Destillation bei 150°C und 20 Torr das 4-(2-Triethoxysilyl-ethyl)-cyclohexen-1 (27) in 54%iger Ausbeute (20.6 g) erhalten werden. In der Literatur[50] werden leider keine Angaben über den Siedepunkt gemacht.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): =0.66(m;2H,CH_2Si), 1.23(t,J=7.4Hz;9H, $\underline{CH_3}CH_2O$), 1.1-2.1(m;9H,$\underline{CH_2}CH_2Si$ u. 1-H,2-H,5-H,6-H), 3.84(q,J=7.4Hz;6H,$CH_2\underline{CH_2}O$), 5.66(m;2H,3-H,4-H).

2. Umsetzung mit T r i e t h a n o l a m i n

10.9 g (0.04 Mol) des Silans (27) wurden zusammen mit 6.0 g (0.04 Mol) Triethanolamin in 20 ml Benzol mit einer Spatelspitze KOH der azeotropen Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt 80°C betrug. Nach Versetzen mit Hexan fielen im Kühlschrank Kristalle des entstandenen 1-[2-(1-Cyclohexen-4-yl)-ethyl]-silatrans (30) aus. Umkristallisiert wurde aus Essigester/Pentan (5 : 1) und es ergaben sich weiße, plättchenförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 109°C.
Ausb. 8.8 g (88%)

$C_{14}H_{25}NO_3Si$ (283.44) Ber. C 59.40% H 8.90% N 4.95%
Gef. C 59.64% H 8.89% N 5.11%

MS (70 eV): m/e=283(2%,M^+), 174(100%,$N(CH_2CH_2O)_2Si^+$), 130(8%,$N(CH_2CH_2O)Si^+$), 102(4%,$NCH_2CH_2OSiO^+$).

IR(KBr):3020(HC=CH), 2920(CH_2), 1450(CH_2), 1130(C-O), 1050(C-C), 1015(Si-O), 910(C-N), 620 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.44(m;2H,CH_2Si), 1.1-2.3(m;9H,CH_2CH_2Si u. 1-H,2-H,5-H,6-H), 2.81(t,J=5.9Hz;6H,CH_2N), 3.78(t,J=5.9Hz; 6H,CH_2OSi), 5.65(m;2H,3-H,4-H).

1-[3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propyl]-silatran(31)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

22.25 g (0.14 Mol) Eugenol wurden in 150 ml Benzol gelöst und 10 mg BESP-Katalysator sowie 22.25 g (0.14 Mol) Triethoxysilan zugegeben und unter Argon und Rückfluß 2 d auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen des Benzols am

Rotationsverdampfer und anschließender fraktionierter Destillation konnte das 3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propyl-triethoxy-silan(28) bei 146°C/0.4Torr in 38%iger Ausbeute(17.5g) erhalten werden.

$C_{16}H_{28}O_5Si$ Ber. C 58.50% H 8.59%
(328.47) Gef. C 58.22% H 8.89%

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ=146.35(s;C-3), 143.65(s;C-4), 134.12 (s;C-1), 120.94(d;C-6), 114.24(d;C-5), 111.13(d;C-2), 58.31(t;3C,$CH_3\underline{C}H_2O$), 55.69(q;OCH_3), 38.85(t;$SiCH_2CH_2\underline{C}H_2$), 25.12(t;$SiCH_2\underline{C}H_2$), 18.31(q;3C,$OCH_2\underline{C}H_3$), 10.13(t;$SiCH_2$).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=0.64(m;2H,CH_2Si), 1.22(t,$\underline{J}$=6.9Hz;9H, $C\underline{H}_3CH_2$), 1.70(m;2H,$CH_2C\underline{H}_2CH_2Si$), 2.54(t,$\underline{J}$=7.3Hz;2H, $C\underline{H}_2CH_2CH_2Si$), 3.78(q,$\underline{J}$=6.9Hz;6H,$CH_3C\underline{H}_2O$), 3.80(s;3H,$CH_3O$), 5.58(s;1H,OH), 6.4-6.85(m;3H,Aromaten-H).

2. Umsetzung mit T r i e t h a n o l a m i n

2.5 g (0.008 Mol) des Silans (28) wurden mit 1.2 g (0.008 Mol) Triethanolamin in 5 ml abs. Benzol und einer Spatelspitze KOH azeotrop bis zum Siedepunkt von 80°C destilliert. Nach Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wurde das Produkt in der Kugelrohrdestille bei 250°C/10^{-3}Torr sublimiert, und man erhielt weiße Kriställchen mit dem Schmelzpunkt 168-70°C.
Ausb. 0.9 g (35%)

$C_{16}H_{25}NO_5Si$ Ber. C 56.61% H 7.42% N 4.13%
(339.47) Gef. C 56.45% H 7.40% N 4.05%

MS (70 eV): m/e=339(15%,M^+), 324(3%,M-CH_3), 174(100%, $N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 130(7%,$N(CH_2CH_2O)_2Si^+$), 73(2%,TMS^+).

IR(KBr):3300(OH), 2920(CH_3), 2840(O-CH_3), 1600(Ar), 1450(CH_2), 1120(C-O-C), 1090(C-O), 1050(C-C), 1020(Si-O), 910(C-N), 820(Ar), 615 cm^{-1}(Si-C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.49(m;2H,CH_2Si), 1.68 (m;2H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2Si$), 2.53(t,$\underline{J}$=7.6Hz;2H,$\underline{CH_2}CH_2CH_2Si$), 2.77(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,$CH_2N$), 3.75(t,$\underline{J}$=5.9Hz;6H,$CH_2OSi$), 3.86(s;3H,$OCH_3$), 5.51(s;1H,OH), 6.6-6.9(m;3H,Aromaten-H).

1.2-Bis(silatranyl)ethan(36)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

25.7 g (0.14 Mol) Triethoxyvinylsilan(34) (Fa.ALDRICH) und 22.2 g (0.14 Mol) Triethoxysilan(19) wurden in 150 ml abs. Benzol gelöst und mit 15 mg BESP-Katalysator versetzt und im Stahlautoklaven 2 d auf 120°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das entstandene 1.2-Bis(triethoxysilyl)ethan(35) bei 84°C und 0.1 Torr (Lit.[51] 131-3°C/8 Torr) in 58%iger Ausbeute (28 g) durch fraktionierte Destillation gewonnen.

2. Umsetzung mit T r i e t h a n o l a m i n

10.6 g (0.03 Mol) des bifunktionellen Silans(30) wurden mit 9.2 g (0.06 Mol) Triethanolamin und 20 mg festem KOH in einem 25 ml-Kölbchen bis auf 220°C erhitzt. Dabei konnten bei 78°C 9 ml Ethanol abdestilliert wer-

den. Nach Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde mit abs. Ethanol gewaschen und in 43%iger Ausbeute (4.6g) erhielt man ein weißes, mikrokristallines Pulver. Fp. 390°C (Zers.)

$C_{14}H_{28}N_2O_6Si_2$ (376.55) Ber. C 44.65% H 7.49% N 7.44%
Gef. C 44.54% H 7.39% N 7.40%

Um das Silatran(36) vom amorphen Teil abzutrennen, wurden 2.0 g des weißen Pulvers in 200 ml dest. Wasser suspendiert und mit einem Magnetrührer 5 min. intensiv gerührt. Dann wurde auf einem Faltenfilter abfiltriert, und die wässrige Lösung am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbadtemperatur im Wasserstrahlpumpenvakuum bis zur Trockene eingeengt. Es ergaben sich 0.72 g farblose Kriställchen vom 1.2-Bis(silatranyl)ethan(36) . Fp.350°C (Zers.)

$C_{14}H_{28}N_2O_6Si_2$ (376.55) Ber. C 44.65% H 7.49% N 7.44%
Gef. C 44.55% H 7.47% N 7.55%

^{1}H-NMR(D_2O):δ=0.22(s;4H,$SiCH_2CH_2Si$), 2.94(t,J=5.9Hz; 12H,CH_2N), 3.75(t,J=5.9Hz;12H,CH_2OSi).

IR(KBr):2960(CH_2), 1440(CH_2), 1115(C-O), 925(C-N),760(Si-O), 360 cm^{-1}(Si←N).

Der im Filter zurückgebliebene amorphe Anteil wurde im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und ergab 1.28 g weißes Pulver, so daß das bei der Reaktion erhaltene Material zu 36% aus kristallinem und zu 64% aus amorphem Silatran besteht. Fp. 450°C (IR-Spektrum identisch mit obigem.)

$C_{14}H_{28}N_2O_6Si_2$ (376.55) Ber. C 44.65% H 7.49% N 7.44%
Gef. C 44.48% H 7.48% N 7.73%

1.2-Bis-(3.7.10-trimethyl-silatranyl)-ethan(39)

10 g (0.03 Mol) des 1.2-Bis-(triethoxysilyl)-ethans(35) wurden mit 10.8 g (0.06 Mol) Triisopropanolamin(37) in Gegenwart von festem KOH auf 220°C erhitzt und das entstehende Ethanol abdestilliert. Man erhielt in 38%iger Ausbeute (5.2 g) das Silatran(39), das aus Essigester umkristallisiert und anschließend sublimiert wurde.
Fp. 238°C

$C_{20}H_{40}N_2O_6Si_2$ (460.71) Ber. C 52.14% H 8.75% N 6.08%
Gef. C 52.08% H 8.81% N 6.02%

IR(KBr):2970(CH_3), 1455(CH_2), 1155(C-O), 970(C-N), 765 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.55(s;4H,$SiCH_2$), 1.1("q";18H,CH_3), 1.8-3.1(m;12H,NCH_2), 3.5-4.3(m;6H,OCH).

1.2-Bis-(3.7.10-tri-t-butyl-silatranyl)-ethan(40)

1.5 g (0.004 Mol) der Verbindung 35 und 2.7 g (0.008 Mol) des Tri-(1-t-butyl-ethanol)-amins(38) wurden mit 20 mg KOH auf 220°C erhitzt, und etwas weniger als die berechnete Menge Ethanol abdestilliert. Nach Umkristallisation aus Essigester/Hexan 3:1 ergaben sich Kristalle mit dem Schmelzpunkt 266-7°C. Ausb. 1.0 g (36%)

$C_{38}H_{76}N_2O_6Si_2$ (713.18) Ber. C 63.99% H 10.74% N 3.93%
Gef. C 63.67% H 10.74% N 3.79%

IR(KBr):2950(CH_3), 1470(CH_2), 1100(C-O), 885(C-N), 790 cm^{-1}(Si-O).

1.6-Bis(silatranyl)hexan(43)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

5.6 g (0.07 Mol) 1.6-Hexadien wurden zusammen mit 23 g (0.14 Mol) Triethoxysilan(19) in 100 ml abs. Benzol gelöst, mit 20 mg BESP-Katalysator versetzt und 1 d bei 100°C in einer Rückflußapparatur unter Argon erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab das 1.6-Bis-(triethoxysilyl)hexan(42) in 45%iger Ausbeute (12.6 g) bei 115°C/0.05 Torr. (Lit.[52] 127-8°C/0.15 Torr, Lit.[53] 176°/7 Torr)

2. Umsetzung mit T r i e t h a n o l a m i n

13.0 g (0.03 Mol) des 1.2-Bis(triethoxysilyl)hexans(42) und 9.0 g (0.06 Mol) Triethanolamin wurden im 25 ml-Kölbchen bis auf 250°C erhitzt, und das entstehende Ethanol wurde abdestilliert. Nach beendigter Reaktion wurde aus Chloroform/Pentan (6 : 1) umkristallisiert. Es ergab sich ein feines, weißes Pulver von 1.6-Bis-(silatranyl)hexan(43). Fp.258-61°C Ausb. 8.8 g (64%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.4(m;4H,$SiCH_2$), 1.3(m;8H,$SiCH_2(CH_2)_4CH_2Si$), 2.78(t,J=5.9Hz;12H,CH_2N), 3.76(t,J=5.9Hz;12H,CH_2OSi). IR(KBr):2920(CH_2),1125(CO),940(CN),765(SiO).

1.6-Bis(3.7.10-trimethylsilatranyl)hexan(44)

Umsetzung mit Tri-isopropanolamin(37)

5.7 g (0.014 Mol) 1.6-Bis(triethoxysilyl)hexan(42) wurden mit 5.3 g (0.028 Mol) Tri-isopropanolamin(37)

(Fa.FLUKA) und einer Spatelspitze KOH auf 220°C erhitzt, das entstehende Ethanol abdestilliert und Wasserstrahlpumpenvakuum angelegt, um auch die letzten Reste Ethanol zu entfernen. Dann wurde aus trockenem Essigester umkristallisiert. Das Silatran(44) kristallisierte in kleinen Kriställchen. Fp. 235-40°C Ausb. 3.1 g(43%)

$C_{24}H_{48}N_2O_6Si_2$ Ber. C 55.77% H 9.36% N 5.42%
(516.81) Gef. C 55.76% H 9.10% N 5.32%

IR(KBr):2970(CH_2), 1455(CH_2), 1155(C-O), 975(C-N), 775cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.42(m;4H,$SiCH_2$), 1.18("t","J"=6.0Hz; 18H,6 CH_3), 1.30(s;8H,$SiCH_2(CH_2)_4CH_2Si$), 2.0-3.1(m;12H, CH_2N), 3.7-4.2(m;6H,CHOSi).

Dimethyl-di(silatranylethyl)-silan(47)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

Zu 11.9 g (0.1 Mol) Dimethyldivinylsilan[33] (45) wurde 34.4 g (0.21 Mol) Triethoxysilan und 20 mg BESP-Katalysator gegeben und unter Argon-Atmosphäre 2 d unter Rückfluß auf 120°C erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch der fraktionierten Destillation unterworfen und bei 185-90°C und 15 Torr erhielt man das gewünschte Dimethyl-bis-[2-(triethoxysilyl)ethyl]-silan(46) in 30%iger Ausbeute.(13.2 g)

$C_{18}H_{44}O_6Si_3$ Ber. C 49.04% H 10.06%
(440.79) Gef. C 48.59% H 10.09%

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;6H,CH_3), 0.53(s;$SiCH_2CH_2Si$), 1.23(t,J=7.3Hz;18H,CH_3CH_2O), 3.82(q,J=7.3Hz;12H,CH_3CH_2O).

2. Umsetzung zum Silatran(47):

3.1 g (0.007 Mol) des Dimethyl-bis-[2-(triethoxysilyl)-ethyl]silan(46) wurden mit 2.1 g (0.014 Mol) Triethanolamin und einer Spatelspitze KOH auf 220°C erhitzt und das entstehende Ethanol abdestilliert. Nach Umkristallisation aus Essigester und anschließender Sublimation ergaben sich feine, weiße Kriställchen von 47 mit einem Schmelzpunkt von 228-9°C. Ausb. 0.4 g (12%)

$C_{18}H_{38}N_2O_6Si_3$ (462.76) Ber. C 46.72% H 8.28% N 6.05%
Gef. C 46.52% H 8.59% N 5.98%

IR(KBr):2870(CH_2), 1450(CH_2), 1125(C-O), 940(C-N), 770cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ = -0.11(s;6H,2 CH_3),0.44(m;8H,$SiCH_2CH_2Si$), 2.78(t,J=5.9Hz;12H,CH_2N), 3.75(t,J=5.9Hz,12H,CH_2OSi).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatran(49)

1. H y d r o s i l y l i e r u n g

95.2 g (0.5 Mol) Triethoxyvinylsilan (Fa.ALDRICH) wurden in einen 200 ml-Stahlautoklaven zusammen mit 20 mg BESP-Katalysator gegeben, dann wurde im Argon-Strom bis -10°C (Eis/Kochsalz-Mischung oder Trockeneis/Isopropanol) abgekühlt und 44.4 g (0.6 Mol) Trimethylsilan[35] zugegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde 2 d auf 120°C erhitzt bei einem Druck von 18 atm und dann das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Bei 98-102°C und 15 Torr (Lit.[54] 220-1°C/740 Torr) erhielt man das gewünschte 2-Trimethylsilylethyltriethoxysilan(48) in 76%iger Ausbeute. (100.5 g)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.02(s;9H,$SiCH_3$), 0.53(s;$SiCH_2CH_2Si$), 1.23(t,J=7.3Hz;9H,CH_3CH_2O), 3.84(q,J=7.3Hz;6H,CH_3CH_2O).

2. Umsetzung mit Triethanolamin

39.7 g (0.15 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan (48) und 22.5 g (0.15 Mol) Triethanolamin wurden zusammen mit einer Spatelspitze KOH in 250 ml abs. Benzol gelöst und solange azeotrop destilliert, bis der Siedepunkt auf 80°C gestiegen war. Nach Zugabe von 100 ml Pentan fielen über Nacht große, farblose Kristalle von 49 aus. Fp. 95°C Ausb. 25.6 g (62%)

$C_{11}H_{25}NO_3Si_2$ (275.50) Ber. C 47.96% H 9.15% N 5.09%
Gef. C 48.13% H 9.06% N 5.45%

MS (70 eV): m/e=275(<1%,M^+), 260(5%,$M-CH_3$), 174(100%, $M-C_2H_4SiMe_3$), 73(4%, TMS^+).

IR(KBr):2940(CH_2), 1440(CH_2), 1235($SiMe_3$), 1120(C-O), 925(C-N), 745 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.06(s;9H,$SiCH_3$), 0.45(m;4H,$SiCH_2CH_2Si$), 2.81(t,J=5.9Hz;6H,CH_2N), 3.79(t,J=5.9Hz;6H,CH_2OSi).
^{13}C-NMR siehe Tab.2

Isopropanol-diethanolamin(66)

7.3 g (0.07 Mol) Diethanolamin(54) und 4.1 g (0.07 Mol) Propenoxid(63) wurden im 10 ml Kölbchen mit Rückflußkühler unter Magnetrühren erst auf 60°C, nach 1 h auf 80°C, dann 4 h auf 120°C und schließlich 2 h auf 150°C erhitzt. Das Gemisch wurde bei 0.1 Torr und 132°C (Lit.[55] 145°C/0.6 Torr) destilliert und ergab Isopropanol-diethanolamin(66) als klare, viskose Flüssigkeit. Ausb. 10.2g(89%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=1.1(d,J=6.1Hz;3H,CH_3), 2.5(m;6H,CH_2N), 3.6(m;5H,CH_2O u.CHO), 4.51(s;3H,OH). ^{13}C-NMR siehe Tab.3

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-methyl-silatran(69)

2.7 g (0.01 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurde zusammen mit 1.9 g (0.01 Mol) des vorher dargestellten Isopropanol-diethanolamins(66) und einer Spatelspitze KOH auf 200°C erhitzt und das entstehende Ethanol in einer Zinke-apparatur abdestilliert. Es konnten 1.8 ml Ethanol aufgefangen werden. Umkristallisiert wurde aus Essigester/Pentan und anschließend noch sublimiert. Das Silatran 69 fiel in Form kleiner weißer Kriställchen mit einem Schmelzpunkt von 61-3°C an. Ausb. 2.4 g (73%)

$C_{12}H_{27}NO_3Si_2$ (289.52) Ber. C 49.78% H 9.40% N 4.84%
Gef. C 49.73% H 9.45% N 4.92%

MS (70 eV): m/e=289(<1%,M^+), 274(13%,M-CH_3), 202(13%, M-CH_2SiMe_3), 188(100%,M-$CH_2CH_2SiMe_3$), 73(59%, TMS^+).

IR(KBr):2950(CH_2), 1460(CH_2), 1240($SiMe_3$), 1105(C-O), 1050(C-C), 960(C-N), 770 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.06(s;9H,$SiCH_3$), 0.4(m;4H,$SiCH_2CH_2Si$), 1.2(d,J=6.0Hz;3H,CH_3), 2.2 u. 2.8(m;6H,CH_2N), 3.8(m;5H, CH_2OSi u. CHOSi). ^{13}C-NMR siehe Tab.4

Butan-2-ol-diethanolamin(67)

7.4 g (0.07 Mol) Diethanolamin(54) wurden mit 5.0 g

(0.07 Mol) 1.2-Butenoxid in einer Rückflußapparatur auf 80°C erhitzt, nach 2 h auf 100°C, nach 3 h auf 120°C und nach 4 h für kurze Zeit auf 150°C. Die so entstandene viskose Flüssigkeit wurde dann destilliert, und bei 140-3°C und 0.1 Torr (Lit.[40] 193-5°C bei "reduziertem Druck") konnte das gewünschte Amin in 85%iger Ausbeute (10.5 g) aufgefangen werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.98(t,$\underline{J}$=7.3Hz;3H,CH_3), 1.4(q,$\underline{J}$=7.3Hz; 2H,$C\underline{H}_2CH_3$), 2.6(m;6H,NCH_2), 3.6(m;5H,OCH_2 u. OCH), 4.51(s;3H,OH). ^{13}C-NMR siehe Tab.3

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-ethyl-silatran(70)

3.4 g (0.02 Mol)des Butan-2-ol-diethanolamins(67) wurden mit 5.3 g (0.02 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) auf 140°C mit einer Spatelspitze KOH erhitzt und 3 ml Ethanol abdestilliert. Nach Erhitzen auf 200°C war die Reaktion beendet, und das Reaktionsprodukt(70) konnte durch Umkristallisation aus Essigester und nachfolgender Sublimation als weiße Kriställchen mit dem Schmelzpunkt von 55°C in 72%iger Ausbeute (4.2 g) erhalten werden.

$C_{13}H_{29}NO_3Si_2$ (303.54) Ber. C 51.44% H 9.63% N 4.62%
Gef. C 51.67% H 9.72% N 4.57%

MS (70 eV): m/e=303(<1%,M^+), 288(5%,$M-CH_3$), 202(100%, $M-C_2H_4SiMe_3$), 73(25%,TMS^+).

IR(KBr):2950(CH_2), 1455(CH_2), 1250($SiMe_3$), 1115(C-O), 1060(C-C), 905(C-N), 755 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2CH_2Si$), 0.98(t,$\underline{J}$=6.9Hz;3H,$CH_2C\underline{H}_3$), 1.45(q,$\underline{J}$=6.9Hz;2H,$C\underline{H}_2CH_3$), 2.1-3.0(m;6H,CH_2N), 3.7("t",$\underline{J}$=5.9Hz;5H,CH_2O u. CHO).
^{13}C-NMR siehe Tab.4

(1-t-Butyl-ethanol)-diethanolamin(68)

5.3 g (0.05 Mol) Diethanolamin(54) wurden mit 5.3 g (0.053 Mol) t-Butyl-ethylenoxid(65) zunächst 2.5 h unter Rückfluß auf 100°C und anschließend noch 3 h auf 150°C erhitzt. Der entstandene goldgelbe Sirup wurde dann der fraktionierten Destillation unterworfen, und bei 136-8°C und 0.01 Torr konnte das tertiäre Amin in 83%iger Ausbeute (8.6 g) aufgefangen werden.

$C_{10}H_{23}NO_3$	Ber.	C 58.50%	H 11.29%	N 6.82%
(205.29)	Gef.	C 58.53%	H 11.33%	N 6.87%

^{13}C-NMR siehe Tab.3

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.91(s;9H,CH_3), 2.3-3.0(m;6H,CH_2N), 3.2-3.8(m;5H,CH_2O u. HCO), 4.25(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-t-butyl-silatran(71)

3.3 g (0.01 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxy-silan(48) und 2.6 g (0.01 Mol) (2-t-Butyl-ethanol)-diethanolamin(68) wurden mit wenig festem KOH auf 200°C erhitzt und 2 ml Ethanol abdestilliert. Da Schaumbildung auftrat, wurde die Temperatur auf 180°C gesenkt. Durch Umkristallisation aus Essigester und

anschließende Sublimation konnten Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 87°C in 65%iger Ausbeute (2.7 g) gewonnen werden.

$C_{15}H_{33}NO_3Si_2$ (331.59) Ber. C 54.33% H 10.03% N 4.22%
Gef. C 54.50% H 10.30% N 3.99%

MS (70 eV): m/e=331(<1%,M^+), 316(6%,M-CH_3), 274(4%, M-CMe_3), 230(100%,M-$C_2H_4SiMe_3$), 73(42%, TMS^+).

IR(KBr):2940(CH_2), 1470(CH_2), 1275($SiMe_3$), 1115(C-O), 1040(C-C), 920(C-N), 750 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.4(m;4H,$SiCH_2$), 0.90(s;9H,CCH_3), 2.4-2.9(m;CH_2N), 3.4-3.9(m;5H,CH_2O u. HCO). ^{13}C-NMR siehe Tab.4

Diisopropanol-ethanolamin(72)

3.8 g (0.06 Mol) Ethanolamin(57) und 7.2 g (0.12 Mol) Propenoxid(63) wurden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler unter Rühren erst 3 h auf 60°C, dann 1 h auf 80°C, 4 h auf 120°C und 1 h auf 150°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde destilliert und bei 150°C/1 Torr (Lit.[56] 135°C/0.4 Torr) erhielt man das sirupöse Diisopropanol-ethanolamin(72) in 68%iger Ausbeute.(7.2g)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.12(d,J=6.1Hz;6H,CH_3), 2.2-2.8(m;6H, NCH_2), 3.5-4.0(m;4H,HCO u. CH_2O), 4.46(s;3H,OH). ^{13}C-NMR siehe Tab.5

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7-dimethyl-silatran(74)

2.4 g (0.01 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48)

wurden zusammen mit 1.6 g (0.01 Mol) Diisopropanol-ethanolamin(72) in Gegenwart von festem KOH auf 200°C im Ölbad erhitzt, und es wurden 1.5 ml Ethanol abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde nach Erkalten fest und konnte bei 0.2 Torr sublimiert werden. Fp.46-49°C
Ausb. 1.6 g (58%)

$C_{13}H_{29}NO_3Si_2$ (303.54) Ber. C 51.44% H 9.63% N 4.62%
Gef. C 51.38% H 9.74% N 4.61%

MS (70 eV): m/e=303(<1%,M^+), 288(7%,M-CH_3), 202(100%, M-$C_2H_4SiMe_3$), 73(85%,TMS^+).

IR(KBr):2950(CH_3), 1450(CH_2), 1240($SiMe_3$), 1155(C-O), 1050(C-C), 965(C-N), 765cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.4(m;4H,$SiCH_2$), 1.22(dd,J=1.4 bzw.5.9Hz;6H,CH_3), 2.0-3.2(m;6H,CH_2N), 3.7-4.3(m;4H,CH_2O u. HCO). ^{13}C-NMR siehe Tab.6

Bis-(1-t-butyl-ethanol)-ethanolamin(73)

1.5 g (0.025 Mol) Ethanolamin(57) und 5.0 g (0.05 Mol) t-Butylethylenoxid[41,42] (63) wurden in einer Rückflußapparatur 2.5 h auf 120°C und 5 h auf 150°C erhitzt. Dann erfolgte fraktionierte Destillation und bei 152-4°C und 1 Torr konnte das Reaktionsprodukt in 81%iger Ausbeute (5.3 g) aufgefangen werden. Fp.87-91°C

$C_{14}H_{31}NO_3$ (261.39) Ber. C 64.32% H 11.96% N 5.36%
Gef. C 64.39% H 12.23% N 5.66%

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.94(s;18H,CH_3), 2.4-2.9(m;6H,CH_2N), 3.2-3.8(m;4H,CH_2O u. HCO), 4.38(s;3H,OH). ^{13}C-NMR siehe Tab.5

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7-bis-t-butyl-silatran(75)

2.1 g (0.008 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurden mit 2.1 g (0.008 Mol) Bis-(1-t-butyl-ethanol)-ethanolamin(73) mit einer Spatelspitze KOH auf 200°C im Ölbad erhitzt und es wurden 0.9 ml Ethanol abdestilliert. Nach Umkristallisation aus Pentan und anschließender Sublimation konnten Kriställchen des Silatrans(75) mit einem Schmelzpunkt von 84-89°C in 68%iger Ausbeute (2.1 g) gewonnen werden.

$C_{19}H_{41}NO_3Si_2$ (387.69) Ber. C 58.86% H 10.66% N 3.61%
Gef. C 58.95% H 10.91% N 3.23%

MS (70 eV): m/e=387(<1%,M^+), 372(4%,M-CH_3), 330(3%,M-CMe_3), 286(100%,M-$C_2H_4SiMe_3$), 73(4%,TMS).

IR(KBr):2950(CH_3), 1470(CH_2), 1235($SiMe_3$), 1120(C-O), 1040(C-C), 890(C-N), 790 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;$SiCH_2$), 2.4-3.2 (m;6H,CH_2N), 3.3-4.0(m;4H, CH_2O u. HCO).

Tris-(2-hydroxypropyl)-amin(37)

Kommerziell bezogen von Fluka AG.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.08(d,J=6Hz;9H,CH_3), 2.2-2.6(m;6H,CH_2N), 3.6-4.0(m;3H,HCO), 4.7(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-trimethyl-silatran(76)

4 g (0.015 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurden in Gegenwart von festem KOH mit 2.9 g (0.015 Mol) Triisopropanolamin(38) (Fa. Fluka) bei 190°C umgesetzt

und das entstehende Ethanol abdestilliert. Nach Auffangen bis zu 90% der berechneten Menge Ethanol(2.4ml) erstarrte das Reaktionsgemisch nach Abkühlen zu einer kristallinen Masse, die durch Sublimation gereinigt werden konnte.

Fp.48-50°C Ausb. 3.7g (76%)

$C_{14}H_{31}NO_3Si_2$ (317.57) Ber. C 52.95% H 9.84% N 4.41%
Gef. C 53.22% H 9.94% N 4.50%

Trennung der Isomeren siehe Schluß des exp. Teils.

MS (70 eV): m/e=317(<1%,M^+), 302(7%,M-CH_3), 216(100%, M-$C_2H_4SiMe_3$), 174(11%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 73(59%,TMS^+).

IR(KBr):2970(CH_2), 1455(CH_2), 1245($SiMe_3$), 1110(C-O), 1065(C-C), 955(C-N), 765 cm^{-1} (Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 1.20("t","J"=5.9Hz;9H,CH_3), 2.1-3.1(m;6H,CH_2N), 3.7-4.2(m;3H,HCO).

Tri-(2-hydroxy-3.3-dimethyl-butyl)-amin(38)

Die Reaktion wurde im Stahlautoklaven durchgeführt. Und zwar wurden 16.5g (0.17 Mol) t-Butyl-oxiran(65) und 4g 30 %ige wässrige NH_3-Lösung in den Autoklaven zusammen mit einem Rührfisch gegeben, und kurz vor dem Verschließen noch etwa 1 g festes Kohlendioxid. Dann wurde 2 h auf 250°C unter Rühren erhitzt, dann noch 10 h auf 120°C weitererwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 35 atm ein. Nach Erkalten des Reaktionsgefäßes konnte ein festes Produkt entnommen werden, das bei 170°C und 10^{-2} Torr sublimiert wurde. Es ergaben sich weiße

Kristalle. Fp.180°C Ausb. 45 g (86%)

$C_{18}H_{39}NO_3$ (317.50) Ber. C 68.09% H 12.38% N 4.41%
Gef. C 68.07% H 12.17% N 4.26%

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.9(s;27H,CH_3), 2.3-2.8(m;6H,NCH_2), 3.1-3.5(m;3H,OCH), 4.02(s;3H,3 OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-tri-t-butyl-silatran(77)

3 g (0.01 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) und 3.6 g (0.01 Mol) Tri-(2-hydroxy-3.3-dimethyl-butyl)-amin(38) wurden mit einer Spatelspitze KOH auf 230°C erhitzt und etwa 1.5 ml Ethanol abdestilliert. Danach wurde im Vakuum bei etwa 20 Torr das restliche Ethanol entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert. Bei längerem Stehen dieser Lösung bei Raumtemp. konnten sehr große Kristalle gezüchtet werden. Durchschnittliche Länge 8 mm. Fp.135-6°C Ausb. 3.9 (78%)

$C_{23}H_{49}NO_3Si_2$ (443.80) Ber. C 62.24% H 11.13% N 3.16%
Gef. C 61.96% H 11.30% N 3.13%

MS (70 eV): m/e=443(<1%,M^+), 428(6%,M-CH_3), 386(13%, M-CMe_3), 342(100%, M-$C_2H_4SiMe_3$), 228(9%, M-$C_2H_4SiMe_3$ -2 CMe_3), 73(53%, TMS^+).

IR(KBr):2955(CH_3), 1480(CH_2), 1245($SiMe_3$), 1135(C-O), 1050(C-C), 955(C-N), 765 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.07(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 0.88(s;27H,CH_3), 2.42-2.70(m;(ABX),6H,NCH_2), 3.33(m;(ABX),3H,HCO). (symmetrische Form)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.07(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 0.9("d";27H,CH_3), 2.1-3.0(m;6H,NCH_2), 3.2-3.7(m;3H,OCH). (asymmetrische Form)

2-Methyl-propanol- 2 -diethanolamin(79)

7.3 g (0.07 Mol) Diethanolamin(54) und 5.0 g (0.07 Mol) 1.2-Epoxy-2-methylpropan wurden in einer Rückflußapparatur mit Rührfisch erst auf 60°C, nach 1 h auf 80°C, dann 3 h auf 120°C und schließlich 1 h auf 150°C mit Hilfe eines Ölbades erhitzt. Schleppnick und Gutsche[73] führten diese Reaktion in Chloroform-Lösung unter Rückfluß durch, machten aber leider keine Angaben über den Siedepunkt des Produktes. Die so entstandene sirupöse Flüssigkeit wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und bei 142°C und 0.5 Torr konnte das gewünschte tertiäre Amin 79 in 81%iger Ausbeute (10 g) erhalten werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.2(s;6H,CH_3), 2.45(s;2H,NCH_2CMe_2OH), 2.67(t,J=5Hz;4H,CH_2N), 3.60(t,J=5Hz;4H,CH_2O), 4.40(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-dimethyl-silatran(80)

4 g (0.015 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurde in Gegenwart eines Körnchens KOH mit 2.7 g (0.015 Mol) 1.1'-Dimethyl-ethanol-diethanolamin(79) bei 200°C umgesetzt und annähernd die berechnete Menge Ethanol abdestilliert. Umkristallisation aus Essigester und anschließende Sublimation ergaben farblose, plättchenförmige Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 88°C in 76%iger Ausbeute (3.5 g).

$C_{13}H_{29}NO_3Si_2$ (303.54) Ber. C 51.44% H 9.63% N 4.62%
Gef. C 51.16% H 9.67% N 4.72%

MS (70 eV): m/e=303(<1%,M^+), 288(15%,$M-CH_3$), 202(100%, $M-C_2H_4SiMe_3$), 172(23%,$N(CH_2CH_2O)_2SiOCCH_2^+$), 73(11%,TMS^+).

IR(KBr):2880(CH_3), 1460(CH_2), 1240($SiMe_3$), 1130(C-O), 1050(C-C), 960(C-N), 765 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 1.28(s;6H,CH_3), 2.66(s;2H,NCH_2), 2.86(t,J=5.9Hz;4H,NCH_2), 3.76(t,J=5.9Hz;4H,OCH_2).

Bis-(2-methyl-propanol - 2)-ethanolamin(81)

3 g (0.05 Mol) Ethanolamin(57) und 7.1 g (0.1 Mol) 1.2-Epoxy-2-methyl-propan(78) wurden zusammen unter Rückfluß erst 3 h auf 60°C, dann 1 h auf 80°C, 2 h auf 100°C, 3 h auf 120°C und schließlich 1 h auf 150°C erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab bei 142°C und 0.1 Torr (Lit.[56] 130°C/0.5 Torr) das erwartete Amin(81) in 56%iger Ausbeute (5.6 g).(Schleppnick und Gutsche arbeiteten auch hier in $CHCl_3$-Lösung)[56]

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.20(s;12H,CH_3), 2.60(s;4H,NCH_2), 3.60(t,J=5.4Hz;2H,OCH_2), 4.0(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-tetramethyl-silatran(82)

Zu 4 g (0.015 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxy-silan(48) wurden 3.1 g (0.015 Mol) vom Aminoalkohol(81) zugegeben und mit einer Spatelspitze KOH auf 200°C

erhitzt. Die freiwerdende Menge Ethanol betrug 1.7 ml, was 65 % der berechneten Menge entspricht. Nach Abkühlen wurde aus Hexan umkristallisiert und anschließend sublimiert. Fp. 40°C Ausb. 3 g (62%)

$C_{15}H_{33}NO_3Si_2$ (331.59) Ber. C 54.33% H 10.03% N 4.22%
Gef. C 54.34% H 10.41% N 4.23%

MS (70 eV): m/e=331(<1%,M^+), 316(9%,M-CH_3), 230(100%,M-$C_2H_4SiMe_3$), 200(13%,230-2CH_3), 174(18%,$N(CH_2CH_2O)_3Si^+$), 73(60%,TMS^+).

IR(KBr):2975(CH_3), 1460(CH_2), 1245($SiMe_3$), 1110(C-O), 1065(C-C), 925(C-N), 750cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$),0.5(m;4H,$SiCH_2$), 1.26(s;12H,CH_3), 2.73("d",(AB),4H,NCH_2), 2.90(t,J=5.9Hz; 2H,NCH_2), 3.75(t,J=5.9Hz;2H,OCH_2).

Bis-(2-methyl-propanol-2)-amin(83)

Zu 10 g (0.14 Mol) 1.2-Epoxy-2-methyl-propan(78) wurden 8.7 g (0.14 Mol) 28%ige wässrige NH_3-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben 14 d gerührt. Das anfänglich zweiphasige System ist dann zu einer Phase geworden. Dann wurde am Rotationsverdampfer das überschüssige Wasser entfernt und fraktioniert destilliert. Das sekundäre Amin 83 wurde bei 196°C/14Torr aufgefangen. Da Kirchof und Stumpf[57] dieses Produkt nicht weiter charakterisierten, wurde Elementaranalyse und ^{1}H-NMR-Spektrum erstellt. Ausb. 18.5 g (82%)

$C_8H_{19}NO_2$ (161.24) Ber. C 59.59% H 11.88% N 8.69%
Gef. C 59.55% H 12.29% N 8.56%

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.2(s;12H,CH_3), 2.6(s;4H,NCH_2),
2.77(s;3H,OH).

Tri-(2-methyl-propanol-2)-amin(84)

Zu 18.5 g (0.11 Mol) Bis-(1.1'-dimethyl-ethanol)-amin(83) wurde dann 10 g (0.14 Mol) 1.2-Epoxy-2-methylpropan(78) gegeben, danach 2 h auf 80°C, 2 h auf 120°C und 2 d auf 150°C erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsprodukt fest und konnte bei 80°C und 0.1 Torr sublimiert werden. Fp.73-4°C Ausb.22.4 g (87%)

$C_{12}H_{27}NO_3$ Ber. C 61.76% H 11.67% N 6.00%
(233.35) Gef. C 61.83% H 11.80% N 5.98%

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=1.23(s;18H,CH_3), 2.72(s;6H,NCH_2),
3.86(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-10.10'-hexamethyl-silatran(85)

Ein leichter Überschuß von 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) (3.2 g; 0.012Mol) und 2.2 g (0.009Mol) vom tertiären Amin 84 wurden mit einer Spatelspitze KOH auf 200°C erhitzt und 1.4 ml Ethanol abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wurde aus Essigester/Pentan 3 : 1 umkristallisiert und anschließend sublimiert.
Fp.86-88°C Ausb. 2.2 g (65%)

$C_{17}H_{37}NO_3Si_2$ Ber. C 56.77% H 10.37% N 3.90%
(359.65) Gef. C 57.05% H 10.53% N 3.88%

MS (70 eV): m/e=359(<1%,M^+), 344(11%,M-CH_3),
258(100%,M-$C_2H_4SiMe_3$), 228(16%,258-2CH_3),
73(10%,TMS^+).

IR(KBr):2965(CH_3), 1455(CH_2), 1230($SiMe_3$), 1120(C-O), 965(C-N), 730 cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.05(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 1.2(s;18H,CH_3), 2.73(s;6H,NCH_2).

Cyclohexanoldiethanolamin(87)

9.8 g (0.1 Mol) Cyclohexenoxid(86) wurden mit 10.5 g (0.1 Mol) Diethanolamin(54) in einer Rückflußapparatur 2.5 h auf 125°C und 1 h auf 150°C erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab bei 207°C und 3 Torr (Lit.[46] 195°C/1 Torr) in 82%iger Ausbeute(17.0 g) das gewünschte Amin 87.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=0.8-2.4(m;10 H,C_6H_{10}), 2.6(m;4H,CH_2N), 3.6(m;4H,CH_2O), 4.55(s;3H,OH).

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-tetramethylen-silatran(88)

3.2 g (0.01 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurden mit 2.3 g (0.011 Mol) Cyclohexanoldiethanolamin(87) mit KOH als Katalysator auf 190°C erhitzt. Dabei konnten 2 ml Ethanol abdestilliert werden. Das Silatran(73) wurde dann aus Ether umkristallisiert. Die anschließende Sublimation bei 100°C und 10^{-2}Torr ergab feine, weiße, nadelförmige Kristallchen mit einem Schmelzpunkt von 88-9°C. Ausb. 3 g (74%)

$C_{15}H_{31}NO_3Si_2$ (329.58) Ber. C 54.66% H 9.48% N 4.25%
Gef. C 54.50% H 9.32% N 4.25%

MS (70 eV): m/e=329(2%,M^+), 314(40%,M-CH_3), 228(100%, M-$C_2H_4SiMe_3$), 172(23%,$N(CH_2CH_2O)_2SiOCHCH^+$), 73(41%,TMS^+).

IR(KBr):2930(CH_3), 1450(CH_2), 1245($SiMe_3$), 1125(C-O), 1045(C-C), 910(C-N), 760cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.07(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$), 1.1-2.3(m;8H,$(CH_2)_4$), 2.4-3.0(m;5H,CH_2N u. CHN), 3.5-3.9(m;5H,CH_2O u.HCO).

Dicyclohexanolethanolamin(89)

2.8 g (0.05 Mol) Ethanolamin(57) und 9 g (0.1 Mol) Cyclohexenoxid(86) wurden in einer Rückflußapparatur 2 h auf 80°C, 3 h auf 120°C und 2 h auf 150°C erhitzt. Danach wurde fraktioniert destilliert und bei 186-9°C und 10^{-2} Torr ergab sich ein klarer, hochviskoser Sirup in 84 %iger Ausbeute (10 g).

$C_{14}H_{27}NO_3$	Ber.	C 65.33%	H 10.58%	N 5.44%
(257.37)	Gef.	C 65.28%	H 10.74%	N 5.30%

1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-6.7-bis-(tetramethylen) silatran(90)

2.3 g (0.008 Mol) 2-Trimethylsilyl-ethyltriethoxysilan(48) wurden mit 2.2 g (0.008 Mol) Dicyclohexanolethanolamin(89) mit einer katalytischen Menge KOH auf 210°C erhitzt. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Temperatur auf 180°C gesenkt. Es konnten 1.4 ml Ethanol abdestilliert werden. Das Produkt wurde aus Ether/Pentan 2 : 1 umkristallisiert. Nach Sublimation bei 110°C und 10^{-2} Torr ergaben sich weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 93-118°C Ausb. 2.1(68%).

$C_{19}H_{37}NO_3Si_2$	Ber.	C 59.48%	H 9.72%	N 3.65%
(383.67)	Gef.	C 59.34%	H 9.77%	N 3.60%

MS (70 eV): m/e=383(<1%,M^+), 368(14%,M-CH_3),
282(100%,M-$C_2H_4SiMe_3$), 73(6%,TMS^+).

IR(KBr):2940(CH_3), 1450(CH_2), 1245($SiMe_3$), 1115(C-O),
1050(C-C), 955(C-N), 785cm^{-1}(Si-O).

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.06(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$),
1.1-2.3(m;16H,CH_2), 2.3-3.0(m;4H,CH_2N u.CHN),
3.2-4.0(m;4H,CH_2O u.HCO). (Isomerengemisch)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.06(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$),
1.1-2.3(m;16H,CH_2), 2.3-3.0(m;4H,CH_2N u.CHN),
3.2-4.0(m;4H,CH_2O u.HCO).(Propellerkonformation)

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ=-0.06(s;9H,$SiCH_3$), 0.5(m;4H,$SiCH_2$),
1.0-2.2(m;16H,CH_2), 2.2-2.6(m;2H,CHN),2.84(t,J=6.3;
2H,CH_2N), 3.2-3.7(m;2H,CHO), 3.87(t,J=6.3;2H,CH_2O).
(Antipropellerkonformation)

Isomerentrennung der Silatrane 76, 77 und 90 (S.75 u.100)

Die Isomeren dieser Silatrane 76, 77 und 90 wurden an einem Gaschromatographen der Firma Hewelett-Packard Research Chromatography getrennt. Es wurde eine 2 m lange Säule des Typs 6 FT10/AP E 20 L mit dem Füllmaterial Chrom. AW DMCS 80/100 benutzt. Als Detektor empfahl sich ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), da auf diesem Wege die Substanzen erhalten blieben. Die Temperatur des Injektionports wurde auf 300°C und die des Detektors auf 250°C konstant gehalten. Als Trägergas diente Helium. Im Falle des 1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-3.7.10-trimethyl-silatrans(76) konnte bei 180°C Ofen-

temperatur und einem Heliumstrom von 85 ml/min die symmetrische von der asymmetrischen Form effektiv getrennt werden. Das Auffangen der Komponenten geschah mit Hilfe zweier U-förmig gebogener Glasrohre, welche mit dem Ausgang des Detektors angepaßten Spitzen versehen waren. Die zum Auffangen der gasförmigen Produkte (250°C) notwendige Kühlung erfolgte durch eine im Dewargefäß mit Trockeneis/Isopropanol bei -30°C gehaltene Mischung. Um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit in den Rohren zu verhindern, wurden mit $CaCl_2$ gefüllte Trockenröhrchen angebracht, während die Spitze des Auffangrohres mit einer abnehmbaren, luftdichtschließenden Kappe versehen war. Das Isomerengemisch wurde in Aceton gelöst und dann mit Hilfe einer normalen GC-Spritze in einer Dosierung von 0.3 - 0.4 mg auf die Säule gegeben, so daß zur Sammlung von ca. 40 mg eines Isomeren der Vorgang rund 500 mal wiederholt werden mußte, was im Schnitt 5 - 6 Tage in Anspruch nahm.

Im Falle von 1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-3.7.10-tri-t-butyl-silatran(77) betrug die Ofentemperatur 190°C, beim 1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-3.4-6.7-bis-tetramethylen-silatrans(90) 260°C. Die gesammelten Mengen reichten aus, um die erforderlichen ^{1}H-NMR- bzw. ^{13}C-NMR-Spektren anzufertigen.

D. ZUSAMMENFASSUNG

2.8.9-Trioxa-5-aza-1-sila-(3.3.3)-bicyclo-undecane, sogenannte Silatrane, sind Substanzen, die eine große physiologische Bedeutung haben. Angeregt durch Arbeiten von Lukevics und Mitarbeitern[10,11], die bei Azomethin- und auch sekundären Aminsilatranen eine Aktivität insbesondere gegenüber Tumorzellen aufzeigen konnten, sollte überprüft werden, inwieweit sich diese Synthesemethode auf andere Aldehyde übertragen ließ. Die Einführung des physiologisch bedeutsamen Indolylrestes wurde durch Kondensation des 1-[3-(Amino)-propyl]-silatrans(3) mit Indol-3-aldehyd in dieser Arbeit unter dem katalytischem Einfluß von Toluolsulfonsäure realisiert, und ergab das 1-[3-(3-Indoylidenamino)propyl]-silatran(17); analoge Reaktionen des Furfurols, des Benzaldehyds und seiner 4-N,N'-Dimethylamino-, 2.3.4-Trimethoxy- und 4-Methoxyderivate führten auch in Gegenwart des gebildeten Wassers und der p-Toluolsulfonsäure in sehr guten Ausbeuten zu den stabilen Produkten des 1-[3-(Furfuralamino)-propyl]-silatrans(16), des 1-[3-(Benzalamino)-propyl]-silatrans(12), des 1-[3-(4-Dimethylaminobenzalamino)-propyl]-silatrans(15), des 1-[3-(2.3.4-Trimethoxybenzalamino)-propyl]-silatrans(14) und des 1-[3-(4-Methoxybenzalamino)-propyl]-silatrans(13). Nach diesen Kondensationsreaktionen wurde das Silatran 3 durch nucleophile Addition an das vinyloge System des Acrylnitrils in das 1-[3-(N-Cyanoethyl)-aminopropyl]-silatran(5) überführt.

Ferner konnte eine neue Methode zur Verknüpfung eines

Kohlenwasserstoffrestes mit der Silatranyl-ethyl- bzw. -propylgruppe in der Kombination von Olefin-Hydrosilylierung und basenkatalysierter Transveresterung mit Triethanolamin realisiert werden. Als Ausgangsstoff für diese Zweistufensynthese wurde Ethylvinylether(73), 4-Vinylcyclohexen-1(24) und das in der Natur vorkommende Eugenol(25) eingesetzt und unter BESP-katalyse mit Triethoxysilan hydrosilyliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des noch unbekannten 3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propyl-triethoxy-silans(28) zeigt, daß das Eugenol nur an der Allylgruppe angegriffen wurde. Die Transveresterung der so gewonnenen Triethoxysilane mit Triethanolamin ergaben die kristallinen Produkte des 1(2-Ethoxy-ethyl)-silatrans (29), des 1-[2-(1-Cyclohexen-4-yl)-ethyl]-silatrans(30) und des 1-[3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propyl]-silatrans (31), die ^{1}H-NMR-spektroskopisch beschrieben wurden. Außerdem ließ sich dieser Syntheseweg zur Darstellung der bisher noch unbekannten Disilatranylalkane anwenden. So konnte das Triethoxyvinylsilan(34) mit Triethoxysilan zum bifunktionellen 1.2-Bis-(triethoxysilyl)-ethan(35) hydrosilylieren und mit Triethanolamin bei hoher Temperatur ohne Lösungsmittel zum 1.2-Bis-silatranyl-ethan(36) transverestert werden. Aus dem fast unlöslichen Rohprodukt konnten eine amorphe sowie eine kristalline Modifikation isoliert werden, die identische IR-Spektren und Elementaranalysen lieferten. Analoge Transveresterungen des 1.2-Bis-(triethoxysilyl)-ethans(35) wurden mit Triisopropanolamin (37) und Tri-(1-t-butyl-ethanol)-amin(38) durchgeführt und ergab das wesentlich besser lösliche und sublimierbare 1.2-Bis-[3.7.10-trimethyl-silatranyl]-ethan(39) und das

1.2-Bis-(3.7.10-tri-t-butyl-silatranyl)-ethan(40), die jeweils in drei verschiedenen isomeren Formen vorliegen. Um eine Änderung der physikalischen Eigenschaften und eine bessere Löslichkeit des Disilatranylalkans zu erzielen, wurde die Zahl der dazwischenliegenden C-Atome auf 6 erhöht. Als Ausgangsstoff diente das Hexadien-1.5, das nach Hydrosilylierung zum 1.6-Bis-(triethoxysilyl)-hexan(42) mit Triethanolamin transverestert wurde, jedoch fiel das Produkt nicht in analysenreiner Form an. Die Struktur konnte aber durch ^{1}H-NMR- und IR-Spektren belegt werden. Die analoge Reaktion mit Triisopropanolamin ergab das 1.6-Bis-(3.7.10-trimethyl-silatranyl)-hexan(44) in analysenreiner Form mit sehr guten Löslichkeitseigenschaften. Eine interessante Modifikation der Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den Silatraneinheiten wurde durch Einsetzen einer $SiMe_2$-Gruppe erreicht. Als Ausgangsstoff diente das Divinyldimethylsilan, das nach Hydrosilylierung zum Dimethyl-bis-[2-(triethoxysilyl)-ethyl]-silan(46) das sehr gut lösliche und noch sublimierbare Dimethyl-bis-(2-silatranyl-ethyl)-silan(47) ergab.

Das bei mehrfacher C-Substitution des Silatranrings auftretende Isomerenproblem wurde dann an den 3.7.10-mono-, di- und trialkylierten 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatranen, die ausgezeichnete physikalische Eigenschaften besitzen, näher untersucht. Der Grundkörper, das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-silatran(49) war aus dem Triethoxyvinylsilan(34) und Trimethylsilan und anschließender Transveresterung mit Triethanolamin zugänglich. Die Synthese der 3-alkylsubstituierten Silatrane gestaltete sich derart,

daß Propenoxid, 1.2-Butenoxid und t-Butylethylenoxid mit Diethanolamin zur gewünschten Aminkomponente reagierten. Das dabei entstehende Isopropanol-diethanolamin(66), das 2-Butanoldiethanolamin(67) und das 1-t-Butylethanol-diethanolamin(68) wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die diastereotopen Aufspaltungen der CH_2O- und CH_2N-Protonen erwiesen sich sowohl temperatur- als auch lösungsmittelabhängig. Durch Hochtemperatur-Transveresterung dieser Amine mit dem Silan 48 resultierte das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-methyl-silatran(69), das 1-[2-(Trimethylsilyl-ethyl]-3-ethyl-silatran(70) und das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3-t-butyl-silatran(71). Hier konnte die durch die asymmetrischen C-Atome verursachte Diastereotopie an den Aufspaltungen der ^{13}C-Resonanzen erkannt werden. Die 3.7-dialkylsubstituierten Silatrane wurden aus den entsprechend substituierten Aminen hergestellt. Dazu wurde Ethanolamin mit Propenoxid und t-Butyl-ethylenoxid zum Diisopropanol-ethanolamin(72) und Bis-(1-t-butyl-ethanol)-ethanolamin(73) umgesetzt. Die Diastereomerengemische dieser Amine konnten ^{13}C-NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden, während die Protonenspektren nur geringe Hinweise lieferten. Nach der Hochtemperatur-Transveresterung mit dem Silan 48 zeigten die ^{13}C-NMR-Spektren des kristallinen 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7-dimethyl-silatrans(74) und des 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7-di-t-butyl-silatrans(75) die Resonanzen der erwarteten drei Isomere. Dabei zeigte sich beim Silatran(75) eine Abweichung vom theoretischen Isomerenverhältnis von 2:1:1.

Die 3.7.10-trialkylsubstituierten Silatrane waren aus Tri-

isopropanolamin und aus dem in einer Autoklavenreaktion aus Ammoniak und t-Butyloxiran entstandenen Tri-(t-butylethanol)-amin zugänglich. Das Isomerenverhältnis des Amins 37 konnte ^{13}C-spektroskopisch bestimmt werden; da die Zuordnung durch destillative Anreicherung eines der Diastereomeren getroffen werden konnte. Das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-tri-t-butyl-silatran(77) fiel nach der Hochtemperaturtransveresterung als kandiszuckerförmige Kristalle an, während das 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.7.10-trimethylsilatran nur ohne Lösungsmittel kristallisierte. Beide Silatrane konnten gaschromatographisch getrennt und ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Dabei konnten aus den ermittelten Kopplungskonstanten mit Hilfe der Karpusbeziehung Rückschlüsse auf die Winkelverhältnisse im Silatrangerüst gemacht werden. Dann wurden die sterischen Verhältnisse bei sukzessiver geminaler Disubstitution in 3, 7 und 10-Stellung des Silatrangerüstes untersucht. Der Syntheseweg zu diesen Silatranspezies ging aus von den offenkettigen Vorläufern, die aus 1.2-Epoxy-2-methyl-propan(78) und den entsprechenden Aminen zugänglich waren, wobei das bisher noch nicht bekannte Tri-(1.1'-dimethyl-ethanol)-amin(84) als sublimierbarer Feststoff anfiel. Das aus der Hochtemperaturtransveresterung mit dem Silan 48 resultierende 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-dimethyl-silatran(80), 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-tetramethyl-silatran(82) und 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.3'-7.7'-10.10'-hexamethyl-silatran(85) bildete in allen drei Fällen kristalline Produkte. Das hexamethylsubstituierte Pro-

dukt erwies sich gegenüber Luftsauerstoff am beständigsten, während das dimethyl- und tetramethylsubstituierte an der Luft zur Zersetzung neigten. Die Silatrane 80, 82 und 85 konnten ohne Schwierigkeiten ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, da sie keine Asymmetriezentren aufweisen. Dagegen führte die vicinale C-Substitution der Silatranhalbringe zu einer Vielzahl von Diastereomeren, die sich aber durch Verknüpfung mit Tetramethylenbrücken auf eine bzw. zwei Formen reduzierten. Zur Synthese wurde das Diethanolamin und Ethanolamin mit Cyclohexenoxid kondensiert. Das noch unbekannte Dicyclohexanol-ethanolamin (89) und das Cyclohexanol-diethanolamin(87) wurde ^{13}C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Hochtemperatur-Transveresterung mit dem Silan 48 ergab das kristalline 1-[2(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-tetramethylen-silatran(88) und 1-[2-(Trimethylsilyl)-ethyl]-3.4-6.7-bis(tetramethylen)-silatran(90), das sich als senr temperaturbeständig erwies und dessen zwei Diastereomere bei 260°C gaschromatographisch getrennt werden konnten.Durch die ^{1}H-NMR-Spektren der einzelnen Isomere offenbarte sich eine der beiden Formen als der in der Literatur noch nicht beschriebenen $1(P)_2(M)$- bzw. $1(P)(M)_2$-Antipropellerkonformation zugehörig, was durch die ^{13}C-NMR-Daten bestätigt wurde.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) Westinghouse Electric Corp.(Erf. A.B.Finestone), US-Pat. 2.953.545 (20.Sept.1960), Chem.Abstr.55,4045i(1961).

2) C.L.Frye, G.E.Vogel und J.A.Hall, J.Am.Chem.Soc.83,996(1961).

3) J.W.Turley und F.P.Boer, J.Am.Chem.Soc.90,4026(1968) und 91,4129(1969).

4) M.G.Voronkov und G.J.Zelchan, Chem.Heterocycl.Comp.1,33(1965).

5) V.G.Sidorkin, V.A.Pestunovich und M.G.Voronkov, Russ.Chem.Rev.49,414(1980), Chem.Abstr.94,3303c(1981).

6) M.G.Voronkov, Pure Appl.Chem.13,35(1966).

7) R.Müller und H.J.Frey, Z.Anorg.Allg.Chem.368, 113(1969).

8) M.G.Voronkov, Top.Curr.Chem.84,78(1979).

9) Institut Jules Bordet, Rue Héger-Bordet 1 B-1000 Brüssel (Belgien).

10) E.Lukevics, A.Lapsina, G.Zelcans, A.Dauvarte, A.Zidermane, Latv.PSR Zinat.Akad.Vestis Kim.Ser.1978,338, Chem.Abstr.89,129581g(1978).

11) E.Lukevics, A.Zidermane, A.Dauvarte, T.V.Lapina und L.N.Khokhlova, Khim.Farm.Zh.12,62(1978), Chem.Abstr.89,129583j(1978).

12) Kendall Co (Erf. C.M.Samour),US-Pat. 3.118.921 (21.Jan.1964), Chem.Abstr.60,10715(1964).

13) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S.189, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

14) E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl und W.Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskop.Meth.,S.H-5 und H-10, Springer Verlag, Berlin 1976.

15) S.Rodmar, S.Forsén, B.Gestblom, S.Gronowitz und R.A.Hoffmann, Acta Chem.Scand.19,485(1965).

16) M.G.Reinicke, H.W.Johnson und J.F.Sebastian, J.Am.Chem.Soc.91,3817(1969).

17) C.J.Poudiart und J.R.Campbell, The Aldrich Library of NMR Spektra, 1974, Vol.8.

18) J.L.Speier und J.A.Webster, J.Org.Chem.21,1044(1956).

19) J.L.Speier, J.A.Webster und G.H.Barnes, J.Am.Chem.Soc.79,974(1957).

20) Union Carbide&Carbon Corp.(Erf. G.H.Wagner), US-Pat. 2.637.738(5.May1953), Chem.Abstr.48, 8254b(1954).

21) K.A.Andrianov, G.I.Magomedov, O.V.Shkol'nik, B.A.Izmailov, L.V.Morozova und V.N.Kalinin, Dokl.Akad.Nauk.SSSR,228,402(1976), Chem.Abstr.85,124021g(1976).

22) J.Rejhon und J.Hetflejs, Coll.Czech.Chem.Com.40, 3680(1976).

23) M.G.Voronkov, V.M.Dyakov und S.V.Kirpichenko, J.Organomet.Chem.233,1-147(1982).

24) K.Siegert, Dissertation Düsseldorf 1978.

25) O.J.Klejnot, Inorg.Chem.1963,825.

26) R.J.P.Corrin, G.Royo und A.De Saxce, J.Chem.Soc., Chem.Commun.1980,892

27) R.K.Harris und J.Jones, J.Magn.Res.30,521(1978).

28) M.G.Voronkov und G.I.Zelchan, Chem.Heterocycl.Comp. 5,335(1969).

29) S.N.Tandura, V.A.Pestunovich, V.I.Glukhikh, V.P.Baryshok und M.G.Voronkov, Spectr.Letters 10, 163(1977).

30) E.J.Lukevics und N.P.Erchak, J.Gen.Chem.USSR 47,739 (1977), Chem.Abstr.83,79323c(1975).

31) M.G.Voronkov und G.J.Zelchan, Khim.Get.Soed.1,210 (1965), Chem.Abstr.63,9936b(1965).

32) C.L.Jrye, G.A.Vincent und W.A.Finzel, J.Am.Chem.Soc.93,6805(1971).

33) S.D.Rosenberg, J.J.Walburn, T.D.Stankovich, A.E.Baliert und H.E.Ramsden, J.Org.Chem.22,1200(1957).

34) K.A.Andrianov, G.J.Magomedov, O.V.Shkol'nik, V.G.Syrkin, B.A.Kamaritski, L.V.Morozova, J.Gen.Chem.USSR 46,1971(1976), Chem.Abstr.86, 106705z (1977).

35) O.W.Steward und O.R.Pierce, J.Am.Chem.Soc.83,1916 (1961).

36) S.N.Tandura und M.G.Voronkov, Dokl.Akad.Nauk. 235,406(1977), Chem.Abstr.87,151237e(1977).

37) H.T.Liang, H.Y.Ch'in und L.C.Pi, Yao Hsueh Hsueh Pao 7,396(1959), Chem.Abstr.59,1466a(1959).

38) L.Knorr,Ber.dtsch.chem.Ges.30,909(1897).

39) L.Knorr und H.Matthes, Ber.dtsch.chem.Ges.30,909(1897).

40) M.Montmollin und F.Achermann, Helv.Chim.Acta12,873(1929).

41) M.Jackman, M.Klenk, B.Fishburn, B.T.Tullar und S.Archer, J.Am.Chem.Soc.70,2886(1948).

42) S.J.Hurst und J.M.Bruce, J.Chem.Soc. 1963,1321.

43) V.D.Shatz, V.A.Belikov, G.I.Zelchan, H.Solomennikova und E.Lukevics, J.Chrom.174,83(1979).

44) M.Karplus, J.Chem.Phys.30,11(1959).

45) S.N.Tandura, V.A.Pestunovich, G.I.Zelchan, V.P.Baryshok, Y.A.Lukina, M.S.Sorokin und M.G.Voronkov, Bull.Acad.Sc.USSR 30,223(1981), Chem.Abstr.95,23679d(1981).

46) M.Mousseron und R.Granger, Bull.Soc.Chim.France 1947,850.

47) Organikum,14.Aufl.,S.559,VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1975.

48) Imperial Chemical Industries Ltd.,Fr.1.437.798 (6.May 1966), Chem.Abstr.66,19033x(1967).

49) General Electric Co.(Erf. Maurice Prober), US-Pat. 2.835.690 (20.May 1958), Chem.Abstr.52,18216b(1958).

50) P.Vondráček, M.Capka und M.Schätz, J.Appl.Poly.Sci.24,1619(1979).

51) S.T.Nieh und P.Wang, Sci.Sinica 13,737(1964), Chem.Abstr.61,5782(1964).

52) A.A.Oswald und L.L.Murrel, Prepr.Div.Petr.Chem., Am.Chem.Soc.19,155(1974), Chem.Abstr.84,105685q.

53) M.G.Voronkov, J.J.Tsykhanskaya, N.N.Vlasova, L.M.Kaliberdo, L.N.Gont, J.M.Korotaeva und E.J.Satsuk, Bull.Acad.Sci.USSR,Div.Chem.Soc.6, 1368(1976), Chem.Abstr.85,143177d(1976).

54) G.J.Magomedov, K.A.Andrianov, O.V.Shkolnik, B.A.Izmailov und V.N.Kalinin, J.Organomet.Chem.149,29(1978).

55) E.R.H.Jones und W.Wilson, J.Chem.Soc.1949,547.

56) A.A.Schleppnick und C.D.Gutsche, J.Org.Chem. 27,3684(1962).

57) Chem.Werke Hüls Akt.Ges. (Erf. W.Kirchof u.W.Stumpf), Ger. 1.096.917 (12.Jan.1961), Chem.Abstr.55, P 25762(1961).

58) P.Svoboda, P.Vondrácek, M.Schätz und J.Hetflejs, Czech.Pat.Appl. PV 7339-77(1977).

59) (Erf. V.Bažant, M.Capka, H.Jahr, J.Hetflejs, V.Chvalovsky, H.Pracejus und P.Svoboda), Ger(East) 100.267 (12.Sept.1973), Chem.Abstr.80,83225c(1974).

60) D.Seyferth, A.G.Davies, E.O.Fischer, J.F.Normant und O.A.Reutov, J.Organomet.Chem.Libr.5,3(1977).

61) M.G.Voronkov, G.J.Zelchan, G.F.Tsybulya und I.P. Urtane,Khim.Get. Soed.11,756(1975), Chem.Heterocycl.Comp.11,656(1975), Chem.Abstr.83,164146s(1975).

62) R.J.Abraham und K.G.R.Pachler, Mol.Phys.7,165(1963).

63) L.H.Sommer, E.W.Pietrusza und F.C.Whitmore, J.Am.Chem.Soc.69,188(1947).

64) L.H.Sommer, F.P.Mac Kay, P.W.Steward und P.G. Campbell, J.Am.Chem.Soc.79,2764(1957).

65) J.W.Ryan und J.L.Speier, J.Org.Chem.24, 2052(1959).

66) A.A.Bothner-By, Adv.Magn.Reson.1,195(1965).

67) C.A.G.Haasnoot, F.A.A.M.de Leeuw und C.Altona, Tetrahedron36,2783(1980).

68) C.A.G.Haasnoot, F.A.A.M.de Leeuw, H.P.M. de Leeuw und C.Altona, Org.Magn.Reson.15,43(1981).

69) M.L.Huggins, J.Am.Chem.Soc.75,4123(1953).

70) H.Steinberg und D.L.Hunter, J.Am.Chem.Soc.82,853(1960).

71) V.D.Shatz, V.A.Belikov, G.I.Zelchan, I.I.Solomennikova, N.P.Yerchak, O.A.Pudova und E.Lukevics, J.Chrom.200,105(1980).

72) A.Wurtz, Ann.114,51(1860); Ann.121,226(1862).

73) A.A.Schleppnick und C.D.Gutsche, J.Org.Chem.25,1378 (1960).

74) J.C.Coll, D.R.Crist, M.C.G.Barrio und N.J.Leonard, J.Am.Chem.Soc.94,7092(1972).

75) A.H.J.Wang, R.J.Missavage, S.R.Byrn und I.C.Paul, J.Am.Chem.Soc.94,7100(1972).

76) R.S.Cahn, S.C.Ingold und V.Prelog, Angew.Chem.78,413 (1966)

77) V.Prelog und G.Helmchen, Angew.Chem.94,614(1982).

78) V.A.Pestunovich, M.G.Voronkov, G.I.Zelchan, A.F. Lapsina, E.J.Lukevics, L.I.Libert, Khim.getero. soed.Sb.2,348(1970), Chem.Abstr.77,107403a(1970).

79) E.E.Liepin'sh, I.S.Birgele, J.J.Solomenikova, A.F.Lapsinya, G.I.Zelchan und E.Lukevits, J.Gen.Chem.USSR 50,1989(1980), Chem.Abstr.94, 120397x(1981).

80) C.J.Pouchert und J.R.Campbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Vol.2, 1974.

81) G.Slomp, Appl.Spectr.Rev.2,263(1969).

82) V.A.Pestunovich, M.G.Voronkov, G.Zelchans, A.Lapsins, E.Lukevics und L.Liberts, Geterostsikl.Soed.Sb.No.2, 348(1970),Chem.Abstr.77,107403a(1972).

83) M.G.Voronkov und G.I.Zelchan, Khim.Get.Soed.1,51 (1965),Chem.Abstr.63,5670d(1965).

84) S.N.Tandura, V.A.Pestunovich, V.I.Glukhikh, V.P.Baryshok und M.G.Voronkov, Spectr.Letters 10, 163(1977).

85) L.Ernst, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, S.47, Steinkopff, Darmstadt 1980.

86) J.A.Hirsch, Top.Stereochem.1,199(1967).

87) H.Förster und F.Vögtle, Angew.Chem.89,443(1977).

88) H.Booth und G.C.Gidley, Tetrahedron 21, 3429(1965).

89) S.Hernestam, B.Nilsson und G.Stenvall, J.Heterocycl.Chem.14,899(1977).

90) C.Laffite und R.Wylde, Org.Mag.Res.12,77(1979).

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Leonhard Birkofer

danke ich für die herzliche Anteilnahme an dieser Arbeit und für das große Interesse, mit dem er die Ausführung begleitet hat. Für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Vertrauen bin ich Herrn Professor Birkofer besonders verpflichtet.

Für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Steigel, Herrn Dr. Haddad und Frau Schöning danken.

Lebenslauf

Am 13.4.54 kam ich als Kind der Eheleute Erwin und Ilse Grafen in Duisburg-Hamborn zur Welt.

Von 1959 bis 1963 besuchte ich die Volksschule im gleichen Ort, wechselte dann auf das Clauberg-Gymnasium in Duisburg-Hamborn und legte dort im Juni 1972 das Abitur ab.
Im Wintersemester 1972/73 begann ich dann mein Chemiestudium an der FU Berlin, wo ich dann 1976 die Vordiplomprüfung in Chemie ablegte. Dann wechselte ich zur Universität Düsseldorf. Dort erwarb ich im März 1980 das Diplom.

Die Diplomarbeit stand ebenso wie die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Leonhard Birkofer.
Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen